Berlin 1963

Beitrag zur Systematik der Silikat- und Borosilikatgläser

Arbeitsmethode für die Praxis zur Eigenschaftskorrektur von Gläsern und zur Entwicklung von Gläsern bestimmter Eigenschaftswerte

von

Dr. rer. nat. Klaus Kühne

Institut für angewandte Silikatforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Sonderdruck aus der Zeitschrift „Silikattechnik" 12 (1961) Nr. 7, S. 313–316, Nr. 8, S. 369–376, Nr. 9, S. 408–421

Habilitation 12. 3. 1963

N 18163

Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung (und Zielsetzung)	3
Betrachtungen zur Theorie des Glases und zur Ausgangsbasis der Untersuchungen	3—4
Die technischen Voraussetzungen	4—5
Die Bedingungen der Glasschmelze	
Meßmethoden	
Der spezifische elektrische Widerstand	
Die Dichte	
Die lineare Ausdehnung	
Die Lichtbrechung	
Die Zähigkeitstemperatur	
Die Grundglassysteme	
Untersuchungsergebnisse	
Die elektrische Leitfähigkeit der Gläser	5—13
Die Dichte der Gläser	13—16
Die Ausdehnung der Gläser	16—17
Die Zähigkeitstemperaturen der Gläser	17—20
Die Lichtbrechung der Gläser	20—22
Zusammenfassende Übersicht und praktische Anwendung	22—24
Literaturverzeichnis	24
Tabellarische Zusammenstellungen der Eigenschaftswerte der untersuchten Gläser	24—27

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung und Zielsetzung

Es ist das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, einen allgemeingültigen Überblick zu gewinnen über die Eigenschaftsänderungen der Gläser in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Die Möglichkeit, Gläser herzustellen ohne Einhaltung stöchiometrischer Proportionen, ergibt für die Vielfalt der stofflichen Konstituenten und deren stark veränderbaren Konzentrationen eine Vielzahl von Glaszusammensetzungen mit weit variierenden Eigenschaftswerten. Diese unübersehbare Mannigfaltigkeit der Glaszusammensetzungen und Eigenschaften läßt es schwer erscheinen, gesetzmäßige Zusammenhänge herauszufinden, die den Vorstellungen vom Glasgefüge Rechnung tragen und die andererseits auch nur annähernd auf der Basis der physikalisch-chemischen Arbeitsmethodik eine Vorausbestimmung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermöglichen. Besonders erschwerend wirkt die Tatsache, daß die Strukturvorstellungen vom Glas in mancher Hinsicht unvollkommen sind und daß die heute bestehende Vorstellung [1] neue, komplizierte Gesichtspunkte aufwirft, die nicht zur Vereinfachung der Problematik beiträgt. Es gibt deshalb nur die Möglichkeit, auf experimentellem Wege einen Überblick über die Eigenschaftsänderung der Gläser zu gewinnen, und in Verbindung mit den Vorstellungen über die Konstitution der glasigen Stoffe, den stofflichen Eigenarten der Komponenten — in physikalischer und chemischer Hinsicht — Aussagen über die bestehenden Zusammenhänge zu machen. Eine Deutung der eigenschaftsändernden Wirkung der Ionen im Glasgefüge soll im wesentlichen unter Einbeziehung der chemischen Funktionspotentiale der Ionen vorgenommen werden. Hierdurch soll erreicht werden, daß ein einigermaßen anschauliches und für die Praxis zugeschnittenes Bild vermittelt wird. Nicht einbezogen in diese Betrachtungsweise sind die thermodynamischen Gesichtspunkte, die in einer engen Beziehung zu den potentiellen Funktionen stehen. Es ist eine Frage der Übersichtlichkeit, eine derartige Einschränkung vorzunehmen und nur im unumgänglichen Fall thermodynamische Betrachtungen einzubeziehen.

Die Anregung zur Durchführung dieser Arbeit wurde gegeben durch Untersuchungen der Eigenschaften hochkieselsäurehaltiger Gläser hinsichtlich ihrer Eigenschaftsänderung beim Einbau unterschiedlicher Ionen [2]. Hier zeigten sich Zusammenhänge zwischen den Eigenschaftswerten der Gläser und den physikalisch-chemischen Eigenarten der eingebauten Ionen, z. B. deren Ionenradien, Ladungen usw. Es konnten weiterhin Beziehungen gefunden werden zu der Periodizität der Eigenschaften der Stoffe im Periodischen System der Elemente. Diese Untersuchungen umfaßten im wesentlichen Zweikomponentengläser, bei denen der SiO_2-Anteil über 95 % lag. Es war die Frage offen, ob bei komplizierten Vielstoffsystemen unter Wahrung bestimmter Grundvoraussetzungen ähnliche, allgemein gültige periodische Eigenschaftänderungen auftreten, wenn entsprechende stoffliche Veränderungen vorgenommen werden.

Gehlhof und *Thomas* [3] veröffentlichten in den Jahren 1925 und 1926 eine Reihe von Arbeiten, die sich mit den elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung befaßten. Sie konnten hierbei gewisse Prinzipien aufstellen, die zur allgemeinen Kenntnis der Abhängigkeitsverhältnisse beitrugen. *Winkelmann* und *Schott* [4] sowie *Hovestadt* und *Everett* [5] bemühten sich, die Eigenschaften der Gläser mit der chemischen Zusammensetzung in Zusammenhang zu bringen. Es wurden auch mit gutem Erfolg empirische Faktoren gefunden sowie Gleichungen aufgestellt, mit denen unter bestimmten Voraussetzungen rechnerisch eine Bestimmung der verschiedenen Eigenschaften, z. B. Dichte, Lichtbrechung und Ausdehnung, vorgenommen werden kann. Umfangreiche Arbeiten hierzu wurden in neuester Zeit von *Náray-Szabó* [6] durchgeführt.

Alle diese Arbeiten basieren auf Einzelerkenntnissen und empirischen Feststellungen, ohne jedoch die grundsätzlichen Zusammenhänge zu berühren. Sie zeigen aber in ihrer Gesamtheit, daß generell erfaßbare gesetzmäßige Zusammenhänge bestehen zwischen den Eigenschaften der Gläser und den funktionellen Potentialen ihrer Komponenten.

Betrachtungen zur Theorie des Glases und zur Ausgangsbasis der Untersuchungen

Die Vorstellungen über den glasigen Zustand der Materie unterlagen in den vergangenen zwanzig Jahren mancher grundsätzlichen Wandlung. Alle aufgestellten Theorien und Hypothesen über die Konstitutionsverhältnisse hatten, im begrenzten Rahmen betrachtet, eine gewisse Wahrscheinlichkeit und trugen dazu bei, daß unsere heutigen Vorstellungen dem möglichen strukturellen Zustand recht nahe gekommen sind, sich aber dafür auch wesentlich komplizierter und umfassender gestalten. Die *Zachariasen-Warren*sche Netzwerkhypothese sowie die *Lebedew*sche Kristallit-Theorie sind die Ausgangsbasis unserer heutigen Strukturvorstellung vom Glas. Beide extremen Anschauungen, verbunden mit den neuesten Erkenntnissen über die Heterogenität des Glases lassen den glasigen Zustand als ein im metastabilen Gleichgewicht befindliches Stoffgemisch zwischen dem flüssigen und dem kristallinen Zustand erkennen. Die Besonderheiten, die den glasigen Zustand bestimmen, sind in den stofflichen Eigenarten der als „netzwerkbildende Oxyde" bezeichneten Stoffe zu suchen und treten bei den Oxyden in Erscheinung, bei denen die Relaxationszeiten im Bereich der Kristallisationstemperatur extrem groß sind, so daß ein Übergang vom flüssigen Zustand in die kristalline Form beim Abkühlen einer Schmelze lange Zeiträume umfassen würde. Die Schmelze geht somit in den metastabilen, glasigen Zustand über [1].

Eine Betrachtung darüber, daß die Komponenten heterogener Systeme unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, und daß in diesem Zusammenhang die Eigenschaften der Gläser als Summation verschiedener Eigenschaftswerte aufgefaßt werden müssen, ist nur dann sinnvoll, wenn die Heterogenität den Zustand einer sichtbaren Dispersion nicht erreicht. Im Falle einer sichtbaren Dispersion kann man allerdings nur noch bedingt von einem einheitlichen Glas sprechen, wie z. B. bei den entmischten Gläsern vom Vycortyp [7]. Die für den glasigen Zustand wahrscheinliche Mikroheterogenität, die sich in Abhängigkeit von der Wärmevergangenheit in einer mehr oder weniger ausgeprägten Aggregation von Ionen unterschiedlicher Ladungen und Größe ausdrückt, beeinflußt zweifellos die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dieser Einfluß ist jedoch im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung, wenn man die ausgeprägten Eigenschaftsänderungen betrachtet, die durch eine Änderung der Zusammensetzung ausgelöst werden.

Die Grundlage, auf der die vorliegenden Untersuchungen aufgebaut sind, ist die Annahme, daß im Glas ein mehr oder weniger aufgespaltenes, dreidimensionales Netzwerk, bestehend aus den Glasbildnern, vorliegt. Dieses Netzwerk zeigt im Gegensatz zum Kristallgitter einen hohen Fehlordnungsgrad. Die glaseigenschaftsändernden Komponenten sind in nicht statistischer Verteilung in das Netzwerk eingelagert. Die Verteilung dieser Stoffe im Netzwerk erfolgt entsprechend ihrem Aggregationsbestreben in Abhängigkeit von der Koordinationszahl, Feldstärke und Ladung, also ihrer chemisch funktionellen Größen im Sinne eines möglichen, energiearmen Zustandes, soweit er

thermodynamisch zulässig ist, in Form von mehr oder weniger ausgeprägten Inselgruppen. Die Glaskomponenten sind durch Mischbindung miteinander verknüpft, mit einem homöopolaren Anteil des Netzwerkes. Die beweglichen Komponenten liegen als Ionen bzw. Ionenkomplexe vor und zeigen hinsichtlich ihrer Aggregation keine definierte stöchiometrische Bestimmtheit. Alle Gläser werden demnach als im mikroheterogenen, metastabilen Zustand befindlich betrachtet. Dieser Status ist abhängig von der Wärmegeschichte des Glases und ist bei der thermischen Behandlung aller Glasproben, die im vorliegenden Fall zur Untersuchung gelangten, berücksichtigt.

Die unterschiedliche Deformierbarkeit der Sauerstoffionen, die als einzige Anionen in den betrachteten Gläsern fungieren, soll in Anlehnung an die von *W. A. Weil* [8] aufgestellte Screening-Theorie Berücksichtigung bei der Klärung des unterschiedlichen Verhaltens der Gläser bei Zugabe entsprechender Komponenten finden.

Die vorliegenden Untersuchungen stützten sich als Ausgangsbasis auf bestimmte Grundgläser, die selbst bei Zugabe größerer Mengen von verschiedenen Oxyden noch in der Lage sind, Gläser zu bilden, die unter gegebenen, definierten Bedingungen erschmolzen werden können. Zum Zwecke eines definitiven Vergleiches der verschiedenen Gläser wurde die Zugabe bestimmter Ionen zum Grundglas bezüglich der Konzentration so gewählt, daß immer eine vergleichbare Anzahl von Kationen, z. B. Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} usw., also z. B. 0,5 Mole Na_2O, 1 Mol CaO, 0,5 Mole Al_2O_3 usw., ohne Rücksicht auf die Ladung des betreffenden Ions eingeführt wurden. Die Konzentration aller zum Grundglas gehöriger Stoffe wurde in Molen Oxyd angegeben, z. B. 6 Mole SiO_2 oder 1 Mol Na_2O usw.

Die technischen Voraussetzungen

Die Bedingungen der Glasschmelze

Für eine exakte Durchführung der Arbeit war es notwendig, weitgehend einheitliche und reproduzierbare Bedingungen für die Erschmelzung der Gläser zu schaffen, um später vergleichbare Ergebnisse zu erlangen.

Als Schmelzöfen dienten Silitstaböfen mit Thermoelementsteuerung, die maximal bis zu 1450 °C belastet wurden. Die Ofenatmosphäre war in jedem Fall oxydierend. Als Schmelztiegel dienten Platintiegel von 50 cm^3 Fassungsvermögen, die in entsprechenden Keramikschutztiegeln standen und mit Keramikdeckeln abgedeckt werden konnten. Die Gemenge wurden aus chemisch reinen Stoffen zusammengesetzt, deren Gehalt an dem jeweils entsprechenden Oxyd durch Analysen ermittelt wurde. Das Siliziumdioxyd wurde in Form von sehr reinem Glassand als Quarzmehl eingeführt. Das gut homogenisierte Gemenge, das die Komponenten außer in oxydischer Form auch als Karbonate oder Nitrate enthielt, wurde in mehreren Chargen mit einem Platinlöffel im Bereich der jeweiligen Schmelztemperatur in den Tiegel eingelegt. Ein Läuterungsmittel wurde keinem der Gläser zugefügt. Die Abscheidung der Gasblasen erfolgte meist sehr schnell an der Wandung des Platintiegels. Eine Homogenisierung der Schmelze wurde mit einem Platinrührer in meist wünschenswerter Weise erlangt. Zeigten die Gläser bei den maximal erreichbaren Temperaturen besonders hohe Zähigkeitswerte, so war es nicht immer zu vermeiden, daß Blasen oder Schlieren im Glas enthalten waren, wodurch die dann folgenden Messungen oftmals stark erschwert wurden. Auch war es nicht möglich, bei der großen Anzahl der erschmolzenen Gläser diese zu analysieren, um die durch Verdampfung der Komponenten entstandene Zusammensetzungsverschiebung erkennen zu können. Wie jedoch durch einige Stichproben festgestellt werden konnte, waren unter den beschriebenen Bedingungen die Verdampfungsverluste bei den unterschiedlichen Gläsern vergleichbar und relativ gering, so daß diese Konzentrationsänderungen gegenüber der gewünschten Zusammensetzungsänderung vernachlässigt werden konnte. Die Glasschmelzen wurden nach Abschluß des Schmelz- und Homogenisierungsprozesses in einer speziellen Stahlform zu runden Glasplättchen vergossen und einer entsprechenden Kühlung unterworfen. Die Glasproben wurden derart gekühlt, daß keine im polarisierten Licht erkennbaren Spannungen mehr vorhanden waren. Die Dimensionierung der Glasplättchen war derart, daß durch mechanische Bearbeitung alle für die nachfolgenden Messungen notwendigen Formkörper daraus erhalten werden konnten.

Meßmethoden

Der spezifische elektrische Widerstand

Zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur diente eine spezielle Anordnung, die für die Durchführung von Serienuntersuchungen geeignet war. Die Untersuchungen wurden mit Gleichstrom durchgeführt, obgleich hierbei die Gefahr einer geringfügigen Polarisation in Kauf genommen werden mußte. Mit einem Koordinatenschreiber wurde jeweils eine Temperatur-Stromstärkekurve bei einer sehr konstanten Spannung von 40 V aufgenommen. Aus diesen Werten ergaben sich rechnerisch die elektrischen Widerstände, die umgerechnet auf die Fläche und Dicke des Prüflings die spezifischen Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln ließen. Parallelversuche mit einer Anordnung zur Messung des elektrischen Widerstandes mit einer speziellen Wechselstrombrücke bei einer Frequenz von 1000 Hz ergaben unter den analogen Versuchsbedingungen nur unwesentliche Abweichungen von den mit Gleichstrom gemessenen Werten. Die selbsttätig arbeitende Gleichstrommeßanordnung wurde aus Zeitgründen der Wechselstromanordnung vorgezogen.

Die rundgeschliffenen, etwa planparallelen Prüfkörper mit einer Dicke von 2,5 bis 3 mm und einem Durchmesser von rd. 30 mm wurden beiderseits mit einer elektrisch gut leitfähigen Goldschicht belegt (Glanzgold bei 400 °C eingebrannt). Elektroden aus Chrom-Nickel-Stahl mit einem Platinbelag dienten unter einem konstanten Anpreßdruck als Stromzuführung. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement direkt am Prüfkörper gemessen. Eine Temperaturgleichheit an allen Punkten des Meßkörpers wurde durch die massiven Chrom-Nickel-Stahl-Elektroden und eine entsprechende Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit gewährleistet. Die Angaben über die spezifischen Widerstände der Gläser erfolgen in der vorliegenden Arbeit generell in Form des $T_{\varkappa\,100}$-Wertes, der diejenige Temperatur in °C bezeichnet, bei der der Logarithmus des spezifischen elektrischen Widerstandes den Wert von 8 hat, bzw. die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ den Wert von $\varkappa = 100 \cdot 10^{-10} = 10^{-8}$ [$\Omega\ cm^{-1}$] annimmt.

Die Dichte

Die Dichte der Gläser wurde jeweils an mehreren Probestücken einer jeden Glasschmelze bestimmt, wobei sorgfältig blasenfreies Material ausgewählt wurde. Die Bestimmung erfolgte nach der Auftriebsmethode in Toluol mit einer halbautomatischen Mikrowaage. Die Fehlergröße der Meßwerte beträgt $\pm$ 0,002 g/cm^3. Alle angegebenen Werte wurden aus drei Messungen gemittelt.

Die lineare Ausdehnung

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Messung der Wärmeausdehnung, da die zur Verfügung stehende Glasmenge nur gering war und somit eine Messung nach der Stabausdehnungsmethode nicht zur Anwendung kommen konnte. Andererseits wäre eine Ausdehnungsmessung mit Hilfe des *Abbe*schen Interferrometers nach der Methode von *Fizeau* bei der großen Anzahl der Einzelmessungen aus zeitlichen Gründen nicht durchführbar gewesen.

Es wurde deshalb auf eine in der Glasprüftechnik häufig angewandte Vergleichsmethode, die Lamellenprobe, zurückgegriffen. Diese Methode liefert bei einer entsprechenden Übung und größter Sorgfalt sehr gute Vergleichswerte der mittleren Ausdehnung, d. h. Mittelwerte, die sich über ein Temperaturintervall vom Erweichungsgebiet bis zur Raumtemperatur erstrecken. Zur Durchführung der Messung werden die zu untersuchenden Gläser mit entsprechenden Standardgläsern, deren Ausdehnung genau bekannt ist, verglichen. Hierzu schmilzt man das zu untersuchende Glas, das zu einem kleinen Stab geformt wurde, auf das Ende eines Standardglasstabes. Die Verschmelzung muß so vorgenommen werden, daß die beiden Glasstabenden gleichmäßig und geradlinig aufeinanderliegen. Die verschmolzenen Teile werden nun zu einem Faden auseinandergezogen, der danach auf seiner ganzen Länge aus zwei verschiedenen Gläsern besteht. Nach der Abkühlung des Glasfadens wird ein Stück herausgeschnitten. Entsprechend der Ausdehnungsdifferenz der beiden Gläser zeigt nun die Glaslamelle eine mehr oder weniger starke Krümmung, wobei sich

das Glas mit dem kleineren Ausdehnungskoeffizienten auf der Außenseite des Bogens befindet. Bei Einhaltung einer bestimmten Fadendicke und -länge läßt sich aus der Krümmung das $\Delta\alpha$ zu dem Standardglas ermitteln. Die Methode gestattet, nach einer Mittelung aus mindest fünf Messungen eine absolute Meßgenauigkeit von $\alpha = \pm 0{,}3 \cdot 10^{-7}$/grd.

Die Lichtbrechung

Die Lichtbrechung der Gläser wurde an jeweils ausgesucht schlierenarmen Glasstücken mit einem *Abbe*-Refraktometer bei dem Licht der *D*-Linie der Na = 589 mμ = $4{,}9 \cdot 10^{14}$ Hz gemessen. Es war hierbei selbstverständlich nicht möglich, extrem stark gefärbte Gläser zu untersuchen.

Die Zähigkeitstemperatur (Z_1)

Als Zähigkeitstemperatur eines Glases ist diejenige Temperatur anzusehen, bei der das Glas eine Zähigkeit von etwa 10^8 P hat. Die Zähigkeitstemperatur Z_1 ist definiert als diejenige Temperatur, bei der ein in einem vertikal stehenden Röhrenofen von etwa 45 mm Heizlänge hängender Glasfaden von 0,3 mm Dmr. bei einer Belastung von 1 g/mm² eine Verlängerung von 1 mm/min[1] erfährt. Die angegebenen Meßwerte sind ebenfalls Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen.

Die Grundglassysteme

Als Grundgläser sind, wie bereits ausgeführt, solche Glaszusammensetzungen aufzufassen, die als Ausgangsbasis für den Einbau unterschiedlicher Ionen in mehr oder weniger großer Konzentration verwendet werden können. Als hierfür geeignet und von technischem Interesse sind Gläser auf der Alkali-Erdalkali-Basis. Um jedoch eine gute Schmelzbarkeit zu erzielen, wurden nicht nur Alkali-Erdalkali-Silikate zur Untersuchung herangezogen, sondern vor allem Borosilikate, denen in den meisten Fällen Bariumoxyd als Erdalkali zugefügt wurde. Diese Alkali-Barium-Borosilikate zeigen eine sehr gute Schmelzbarkeit und sind in der Lage, auch größere Mengen von schweraufschließbaren Metalloxyden aufzunehmen, ohne daß hierbei der Status der Glasigkeit verlorengeht; die Schmelztemperatur bleibt in den Grenzen, die unter den Versuchsbedingungen erreichbar sind. In bereits veröffentlichten Arbeiten, die sich ebenfalls mit den Abhängigkeitsverhältnissen der Eigenschaften der Gläser von den darin zusätzlich eingebauten Ionen befassen [2] u. [9], wurden die eigenschaftsverändernden Faktoren qualitativ untersucht, wobei im Prinzip analoge Ausgangsvorstellungen zugrunde gelegt wurden wie im vorliegenden Fall.

Es hat sich im Laufe der Arbeit als günstig herausgestellt, für die Zusammensetzung der Gläser einen formelmäßigen Ausdruck zu finden, der es ermöglicht, auf der Basis einer Konzentrationsangabe in g Atom oder g Mol einen klaren Überblick über die Art der Glaskomponenten und deren Konzentrationsverhältnisse zu gewinnen. Hierbei sollten möglichst die netzwerkbildenden und die netzwerkändernden Ionen getrennt in Erscheinung treten und ebenso die zu den jeweiligen Kationen gehörigen Sauerstoffionen. Eine derartige Formel soll in Anlehnung an die in der Mineralogie gebräuchliche Summenformel für Glassysteme beschrieben werden.

Die praktische Verwertbarkeit und Anwendung eines solchen formelmäßigen Ausdruckes wird im Laufe dieser Arbeit erkennbar.

Es würde z. B. einem Glas der Zusammensetzung

60,8 Gew.-% SiO_2	= 5,0 Mole SiO_2
12,45 Gew.-% B_2O_3	= 1,0 Mol B_2O_3
8,10 Gew.-% CaO	= 0,8 Mole CaO
13,2 Gew.-% Na_2O	= 1,2 Mole Na_2O
5,45 Gew.-% Al_2O_3	= 0,3 Mole Al_2O_3

folgende Formel zukommen:

$$[Si_5B_2Al_{0,6}]O_{13,9}[Na_{2,4}Ca_{0,8}]O_{2,0}.$$

Diese Formel setzt sich zusammen aus dem Anteil der Netzwerkbildner, im vorliegenden Fall aus 5 Si^{4+} und 2 B^{3+}, sowie 0,6 Al^{3+}, denen 13,9 O^{2-} angehören, sowie dem Anteil der Netzwerkänderer mit 2,4 Na^+ und 0,8 Ca^{2+}, die insgesamt nur 2 O^{2-} mitbringen. Aus den einzelnen Ionenanteilen des formelmäßigen Ausdruckes lassen sich mit Hilfe der Atomgewichte leicht die Gewichtsverhältnisse in Gewichtsprozent ermitteln.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden folgende Glaszusammensetzungen ausgewählt, deren Zusammensetzung in Molen angegeben ist.

System A: 6 SiO_2, 1,0 Na_2O, 0,5 CaO = $[Si_6]O_{12}[Na_2Ca_{0,5}]O_{1,5}$

System B: 5,3 SiO_2, 0,7 B_2O_3, 1,0 Na_2O, 0,5 CaO =
$= [Si_{5,3}B_{1,4}]O_{12,7}[Na_2Ca_{0,5}]O_{1,5}$

System C: 4 SiO_2, 2 B_2O_3, 0,5 Na_2O, 1,0 BaO =
$= [Si_4B_4]O_{14}[NaBa]O_{1,5}$

System D: 5 SiO_2, 1 B_2O_3, 1 Na_2O, 1,5 CaO, 0,2 Al_2O_3 =
$= [Si_5B_2Al_{0,4}]O_{13,6}[Na_2Ca_{1,5}]O_{2,5}$

System E: 4 SiO_2, 2 B_2O_3, 0,5 Na_2O, 2,5 BaO =
$= [Si_4B_4]O_{14}[Ba_{2,5}Na]O_3$

System F: 4 SiO_2, 2 B_2O_3, 3 BaO = $[Si_4B_4]O_{14}[Ba_3]O_3$.

Diesen Grundgläsern wurde teilweise bis zu 1,8 g Atom der verschiedensten Ionen zugegeben und die Eigenschaften der jeweils resultierenden Gläser untersucht. Die Konzentrationsangabe für diese Ionen erfolgt in g Atom, um in jedem Fall eine vergleichbare Anzahl Ionen ohne Rücksicht auf deren Ladung in die entsprechenden Gläser einzuführen.

Untersuchungsergebnisse

Auf Grund des umfangreichen Zahlenmaterials, das aus den Meßwerten für die zahlreichen Gläser resultiert, ist es erforderlich, mit Hilfe von Diagrammen einen anschaulichen Überblick zu gewinnen. Die einzelnen Meßwerte, die durch Interpolation korrigiert sind, liegen in gesonderten Tabellen vor. Die Meßpunkte oder Kurven für die einzelnen Gläser oder Konzentrationsreihen innerhalb eines jeden Glassystems sind mit dem Symbol desjenigen Elementes bezeichnet, dessen Ion in der angegebenen Konzentration zusätzlich in das entsprechende Grundglas eingeführt worden ist.

Die elektrische Leitfähigkeit der Gläser

Der Stromtransport im Glas im Bereich der Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes erfolgt ausschließlich durch Ionen. Die elektrische Leitfähigkeit der Gläser ist eine Funktion der Beweglichkeit der zum Stromtransport befähigten Ionen und ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur nach einem Exponentialgesetz. Die Intensität der elektrischen Leitfähigkeit im Glas wird durch die Anzahl der Ionen, die an der Stromleitung beteiligt sind, und deren Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt.

Am Stromtransport werden unter den gegebenen Bedingungen nur diejenigen Ionen teilnehmen, die sich unter Einwirkung des anliegenden Potentials von dem im Strukturverband gegebenen Platz entfernen können.

Eine gute Beweglichkeit der Ionen ist dann gegeben, wenn entweder eine starke Auflockerung des Strukturverbandes infolge weitgehender Sprengung des Glasnetzwerkes mit einer ausgeprägten Aggregation zu relativ locker gebundenen Strukturinseln vorhanden ist oder wenn die zum Stromtransport befähigten Ionen sehr klein oder ihre elektrostatischen Bindekräfte gering sind. Die Anzahl der einem Stromtransport zugänglichen Ionen ist abhängig von der Zusammensetzung des Glases überhaupt und wird stark durch die Art der im Glasverband befindlichen Komponenten beeinflußt.

W. A. Weil [8] weist auf den Einfluß der Anionen hin, in den vorliegenden Fällen ausschließlich Sauerstoffionen, deren mehr

oder weniger starke Polarisationsfähigkeit mit der Feldstärke der zugehörigen Kationen im Zusammenhang steht. Es kommt demzufolge einem O^{2-}-Ion ein unterschiedlicher Wert der Polarisierbarkeit zu, wenn es einem Kation mit kleiner oder großer Feldstärke angehört. Es erscheint nicht uninteressant, auch die im elektrischen Feld mögliche Beweglichkeit der Kationen im Strukturverband des Glases vom Standpunkt der Polarisationsfähigkeit der O^{2-}-Ionen zu betrachten.

Für eine solche Betrachtung ist es aber nicht unwesentlich, auch das Koordinationsbestreben der verschiedenen Kationen zu berücksichtigen, da gerade diejenigen Kationen, die eine geringe Feldstärke besitzen, wie z. B. Cs^+, demzufolge einen großen Ionenradius und eine geringe Ladung aufweisen, das höchste Koordinationsbestreben haben. Sauerstoffionen, die einem Kation zugeordnet sind, dessen Feldstärke sehr groß ist, sind bereits stark polarisiert und einer weiteren Polarisation oder besser Deformation durch neu hinzukommende Kationen wenig zugänglich. Es wäre einem Kation, das befähigt ist, einen Beitrag zum Stromtransport zu leisten, bei Anwesenheit vieler, schon stark polarisierter Sauerstoffionen nur schwer möglich, eine Bewegung in einem Kraftfeld auszuführen, da nur noch wenig energetisch günstige Ausweichmöglichkeiten in dem stark versteiften Gefüge vorhanden sind.

Anders sehen die Verhältnisse aus, wenn die Kationen mit hoher Feldstärke gegenüber denen mit geringer Feldstärke in untergeordneter Menge vorhanden sind. Hier werden im allgemeinen trotz der größeren Aggregation infolge des höheren Koordinationsbestrebens der Kationen bessere Bewegungsmöglichkeiten gegeben sein, da die Anionen noch weitgehend polarisierbar, also noch wenig polarisiert und somit einer Deformation zugänglich sind.

Es ergeben sich aus dem Gesagten prinzipiell zwei wesentliche Faktoren, die für die Beweglichkeit der zum Stromtransport geeigneten Ionen ausschlaggebend sind, und zwar einmal räumliche Verhältnisse, die bei einem stark aufgelockerten Netzwerk, bei Anwesenheit von Ionen mit geringer Feldstärke, also stark polarisierbaren Anionen, besonders ausgeprägt sind, und zum anderen aber die Kräfteverhältnisse innerhalb des Strukturverbandes, durch die infolge starker Bindung eine Versteifung und Stabilisation erreicht wird und wodurch eine Ionenwanderung erschwert werden kann. Beide Faktoren, räumliche Verhältnisse und elektrostatische Anziehungskräfte, stehen in Wechselwirkung zueinander und können sich derart überlagern, daß das Schwergewicht einmal auf der einen oder anderen Seite liegt.

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß derartige Überlagerungen durchaus real sind und daß der Einbau von gleichen Ionen in entsprechende Grundgläser, in denen unterschiedliche Raum- oder Kräfteverhältnisse gegeben sind, entgegengesetzte Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit der resultierenden Gläser ausüben.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Grundlagensysteme, die sich abgesehen von der qualitativen Zusammensetzung vor allem in ihrer quantitativen Zusammensetzung unterscheiden. Die Grundgläser der Systeme A und B sind durch einen teilweisen Austausch von SiO_2 durch B_2O_3 differenziert und enthalten beide CaO. Im System C ist anstelle des CaO eine um 0,5 Mole größere Menge BaO getreten, und der Na_2O-Anteil ist um die gleiche molare Menge verringert. Im System D wurde wiederum CaO neben Al_2O_3 in unveränderter Konzentration verwendet. Die Systeme E und F enthalten BaO in zunehmender Konzentration. Im System F ist der BaO-Anteil unter Verzicht auf die gesamte Alkalimenge erhöht worden.

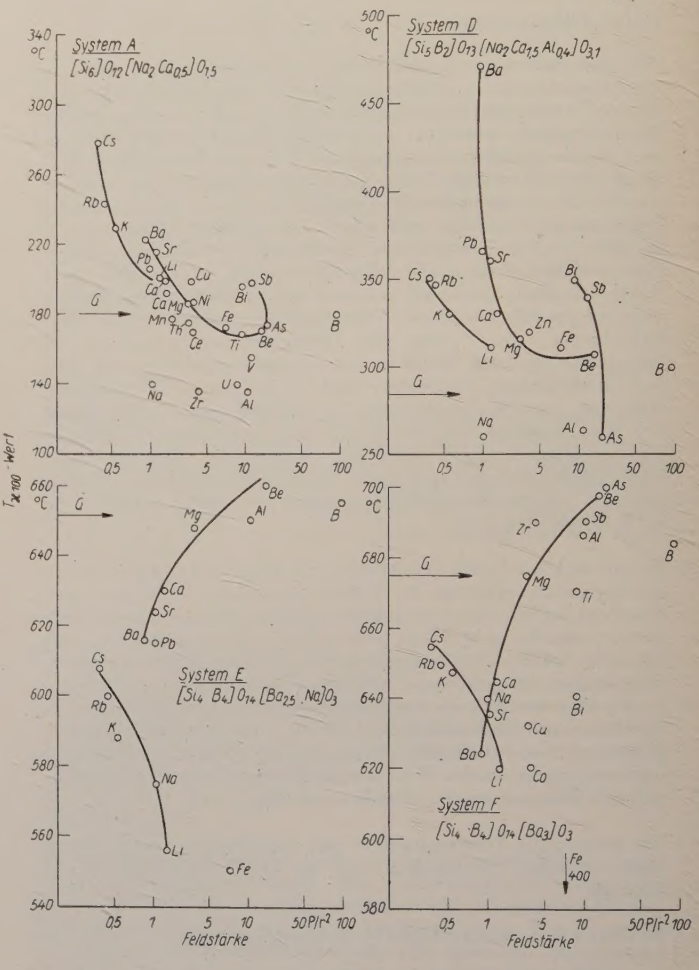
Aus Bild 1 geht die Änderung der $T_{\varkappa}100$-Werte der Grundgläser A bis D, E und F in Abhängigkeit von der Feldstärke der jeweils ins Glas eingebauten Ionen mit einer Konzentration von 0,5 g Atom hervor. In den Grundglassystemen A und D ist eine relativ geringe Netzwerkaufspaltung und somit eine noch relativ starke Verfestigung der Struktur vorhanden, während bei den Grundglassystemen E und F eine starke Netzwerkaufspaltung vorliegt.

Bild 2 zeigt die Änderung der $T_{\varkappa}100$-Werte der Grundgläser A bis F als Funktion der Wertigkeit der zusätzlich eingebauten Ionen bei gleicher Konzentration, während Bild 3 bis 13 die Änderung der $T_{\varkappa}100$-Werte als Funktion der Konzentration und der Ordnungszahlen der zusätzlich eingebauten Ionen darstellen. Aus einer Betrachtung der Glassysteme A bis D und E und F ergeben sich folgende allgemeine Feststellungen:

Die Systeme A bis D

Im Vergleich zu den $T_{\varkappa}100$-Werten der Grundgläser (Pfeil mit *G* bezeichnet) liegen die $T_{\varkappa}100$-Werte der mit zusätzlichen Ionen versehenen Gläser bei höheren Werten als das Grundglas, mit Ausnahme vor allem derjenigen Gläser, bei denen Al, Zr, As und einige Nebengruppenelement-Ionen eingebaut sind (System A und D in Bild 1). Es besteht die Tendenz, daß sich mit zunehmender Feldstärke der eingebauten Ionen der $T_{\varkappa}100$-Wert der Gläser verringert, was einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gleichkommt.

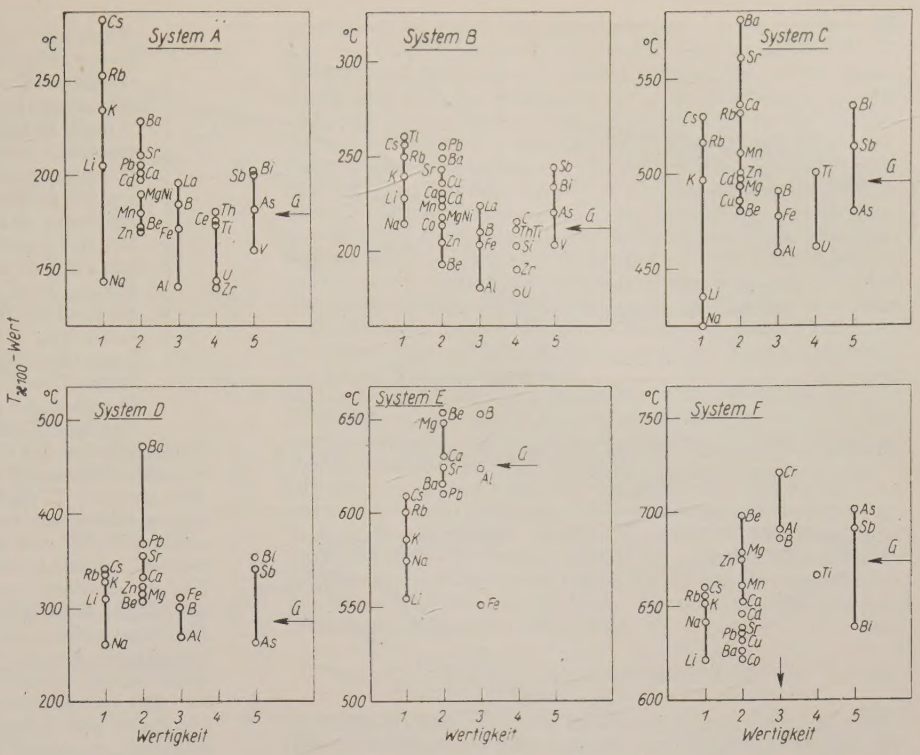
Die Bilder 3, 5, 6 und 8 zeigen die $T_{\varkappa}100$-Werte der Gläser der Systeme A bis D als Funktion der Ordnungszahlen der zusätzlich eingebauten Ionen. In Bild 4, 7 und 9 ist die Abhängigkeit für verschiedene Konzentrationen der eingebauten Ionen dargestellt. Es ist aus allen Diagrammen eine periodische Eigen-



1. $T_{\varkappa}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Feldstärke der Ionen (Konzentration der zusätzlichen Ionen = 0,5 g Atom)

schaftsänderung erkenntlich, wenn jeweils die einzelnen Elementgruppen und Perioden in Betracht gezogen werden. Als besonders markant treten die Erdalkaliionen hervor, die in den Glassystemen A bis D einen starken Anstieg der $T_{\varkappa}100$-Werte vom Be^{2+} zum Ba^{2+} hervorrufen. Betrachtet man die Änderung der $T_{\varkappa}100$-Werte in Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen

im Bereich der Grundglassysteme A bis D (Bild 2), so zeigt sich recht eindeutig, daß die Ionen mit der Wertigkeit 4 sehr niedrige $T_{\alpha}100$-Werte bei Einbau in die entsprechenden Gläser hervorrufen, während abgesehen von den Eigenheiten der Alkalien die $T_{\alpha}100$-Werte von Gläsern mit Ionen kleinerer oder größerer Wertigkeit als 4 einen Anstieg der $T_{\alpha}100$-Werte bewirken. Die Gläser der Systeme A bis D zeigen die Eigentümlichkeit, daß nicht die Alkalimetalle die niedrigsten $T_{\alpha}100$-Werte hervorrufen, sondern, wie bei den Systemen A und B (Bild 4, 5 und 1) ersichtlich, sogar extrem hohe $T_{\alpha}100$-Werte ergeben. Bei den Gläsern der Systeme C und D (Bild 2, 6 und 8) liegen die $T_{\alpha}100$-Werte der Alkaligläser zwar niedriger als die der Erdalkaligläser, sie besitzen aber trotzdem noch eine relativ schlechte Leitfähigkeit. Zweifellos ist dieser Effekt auf die Wirkung der Mischalkalien zurückzuführen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Er dürfte aber andererseits auch mit den Kräfteverhältnissen innerhalb des Glasgefüges in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. Die Abhängigkeit der $T_{\alpha}100$-Werte von der Konzentration der in die Grundgläser A, C und D eingebauten Ionen ist aus Bild 4, 7 und 9 ersichtlich. Es kann hierzu festgestellt werden, daß mit zunehmender Konzentration der eingebauten Ionen im allgemeinen zunächst ein starkes Ansteigen der $T_{\alpha}100$-Werte erfolgt und daß sich im Bereich höherer Konzentrationen die Änderung des $T_{\alpha}100$-Wertes je Konzentrationseinheit weitgehend vermindert. Ausnahmen sind vor allem bei den Nebengruppenelementen festzustellen, besonders bei Cr^{3+}, U^{4+} und Fe^{3+}.

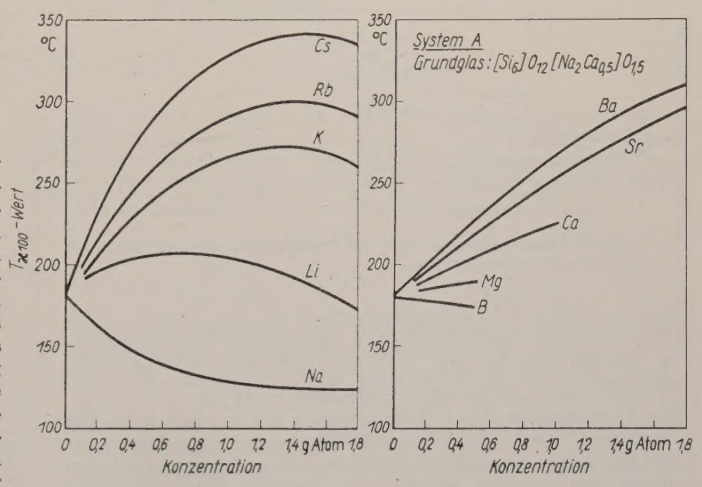


2. $T_{\alpha}100$-Werte in Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen (Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen = 0,5 g Atom)

Die Systeme E und F

Ganz anders verhalten sich die $T_{\alpha}100$-Werte der Gläser der Systeme E und F gegenüber den Systemen A bis D. Im allgemeinen bewirkt hier der Einbau der gleichen Ionen eine umgekehrte Änderung der $T_{\alpha}100$-Werte als dies bei den Systemen A bis D festzustellen war. Verglichen mit den $T_{\alpha}100$-Werten der Grundgläser, bewirken die zusätzlich in das Glas eingebauten Ionen im allgemeinen eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, also eine Verminderung des $T_{\alpha}100$-Wertes (Bild 3). Die Ionen Cr^{3+}, Al^{3+}, As^{5+} und auch Be^{2+}, die bereits bei der Betrachtung der Systeme A bis D eine Sonderstellung einnahmen, stellen auch hier eine Ausnahme dar, indem die $T_{\alpha}100$-Werte der entsprechenden Gläser höher liegen als derjenigen des Grundglases. Eine durch diese Ionen erzeugte Veränderung des $T_{\alpha}100$-Wertes ist relativ geringfügig im Vergleich zu der Wirkung der übrigen Ionen, so daß die Meßwerte der entsprechenden Gläser nur relativ wenig von denen des Grundglases unterschieden sind.

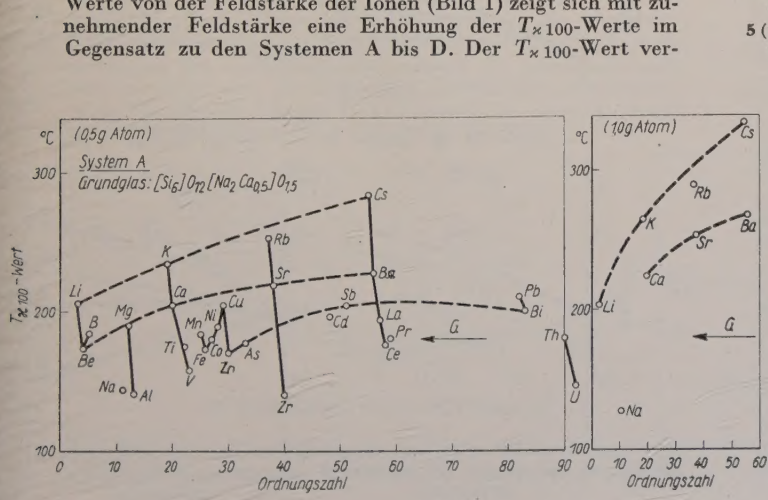
Bei einer Betrachtung der Abhängigkeitsverhältnisse der $T_{\alpha}100$-Werte von der Feldstärke der Ionen (Bild 1) zeigt sich mit zunehmender Feldstärke eine Erhöhung der $T_{\alpha}100$-Werte im Gegensatz zu den Systemen A bis D. Der $T_{\alpha}100$-Wert ver-

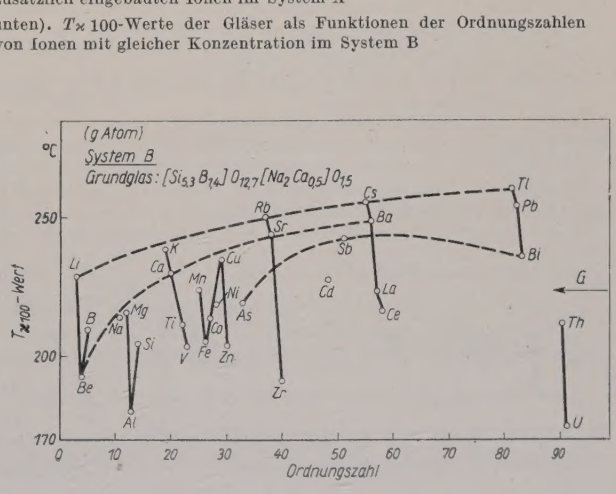


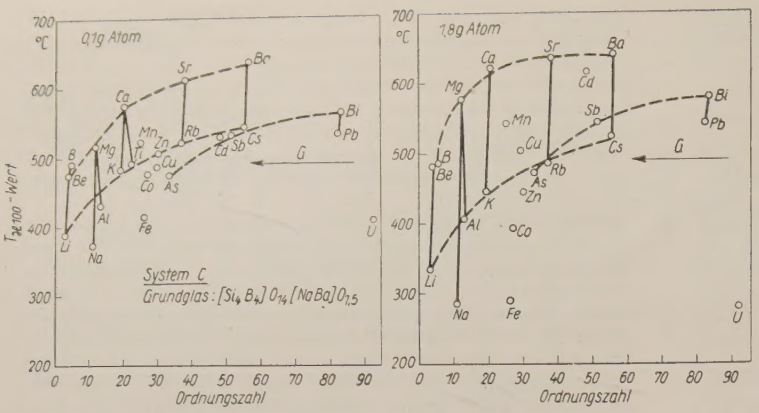
3 (links unten). $T_{\alpha}100$-Werte der Gläser als Funktion der Ordnungszahl von Ionen mit gleicher Konzentration im System A

4 (oben). $T_{\alpha}100$-Werte der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System A

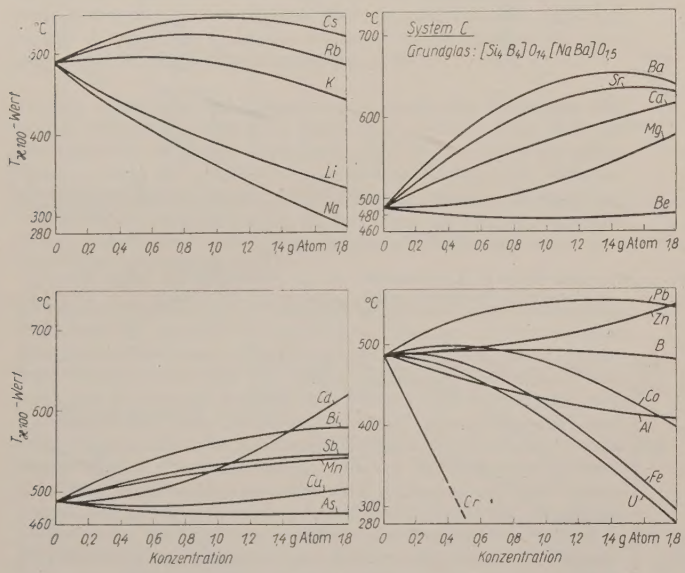
5 (unten). $T_{\alpha}100$-Werte der Gläser als Funktionen der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System B







6. $T_{\times}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Ordnungszahl von Ionen mit gleicher Konzentration im System C

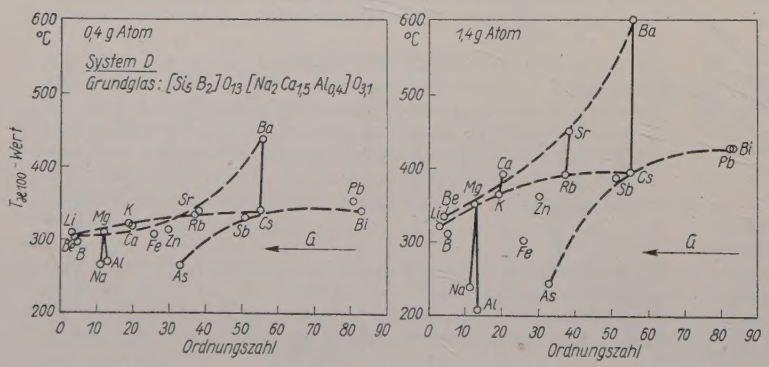


7. $T_{\times}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System C

mindert sich bei den Erdalkaligläsern bei einem Zusatz von Be^{2+} zum Ba^{2+} erheblich, ebenso bei Einbau von Elementen der fünften Hauptgruppe, vom As^{5+} zum Bi^{5+}. Besonders extrem niedrige $T_{\times}$ 100-Werte liefert das Fe^{3+}-Ion.

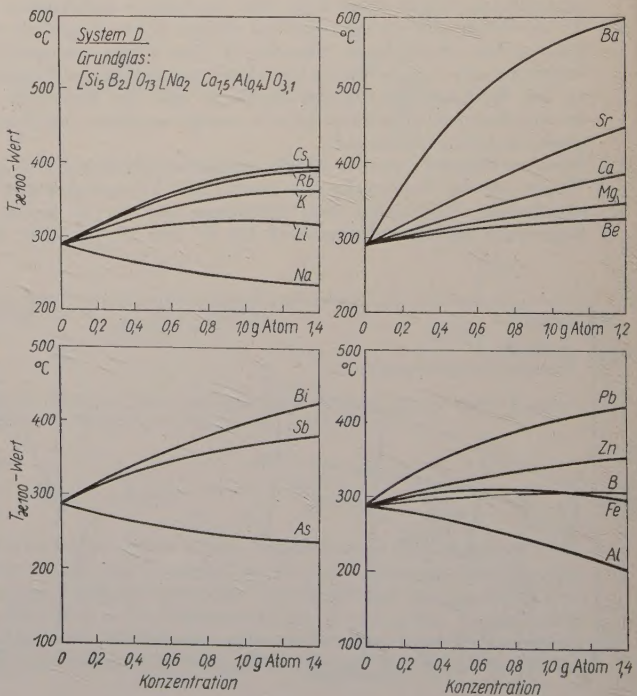
Im Gegensatz zu den Glassystemen A bis D scheint bei den Systemen E und F (Bild 2) eine Erhöhung der $T_{\times}$ 100-Werte mit zunehmender Wertigkeit der Ionen vorzuherrschen bis zu einem Maximum bei der Wertigkeitsstufe 4. Ionen mit einer größeren Ladung als 4 bewirken daher wieder geringere $T_{\times}$ 100-Werte. Deutlich werden diese Verhältnisse auch bei einer Betrachtung der Bilder 10 und 12, bei denen die $T_{\times}$ 100-Werte gegen die Ordnungszahl der ins Glas eingebauten Ionen aufgetragen sind. Auch hier zeigt sich eine Periodizität der $T_{\times}$ 100-Wertänderung bei Einbau der verschiedenen Ionen. Aus einem Vergleich mit den Systemen A bis D in Bild 3, 5, 6 und 8 läßt sich der prinzipielle Unterschied ersehen, der sich besonders im Bereich der Hauptgruppenelemente bemerkbar macht, aber im Prinzip die Nebengruppenelemente nicht ausschließt. Die Änderung der $T_{\times}$ 100-Werte mit steigender Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen läßt erkennen — wie aus Bild 11 und 13 hervorgeht —, daß sich mit Erhöhung der Konzentration der eingebauten Ionen nicht die Lage der Meßpunkte der einzelnen Gläser zueinander verändert, sondern daß hierbei lediglich eine Verstärkung der Effekte in Erscheinung tritt. Weitere Einzelheiten lassen sich auch hier aus den entsprechenden Diagrammen erkennen.

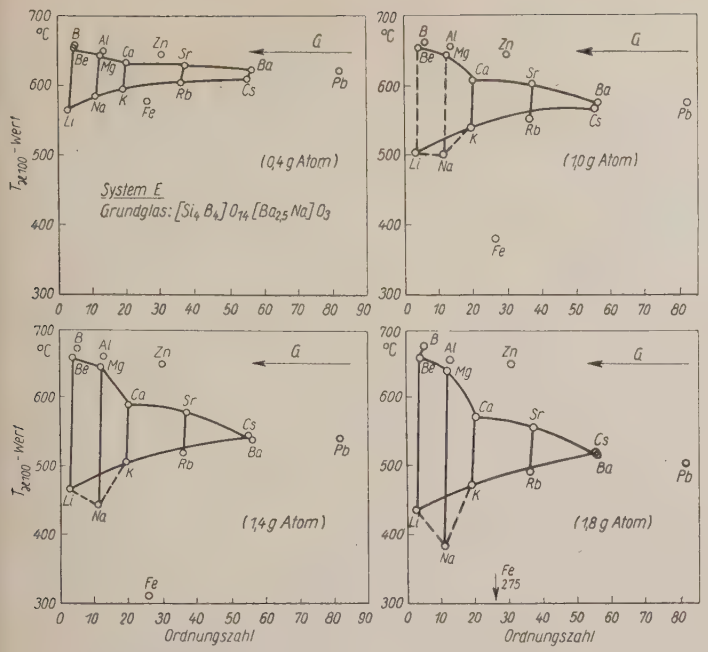
Aus Bild 11 und 13 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Konzentration der in die Grundgläser eingebauten Ionen fast ausschließlich eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit, also kleinere $T_{\times}$ 100-Werte in Erscheinung treten. Eine Ausnahme bilden wieder einige Nebengruppenelemente, z. B. Cr^{3+} sowie Al^{3+}, B^{3+} und As^{5+}. Der nahezu sprunghafte Eigenschaftswechsel speziell hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit bei Einbau gleicher Ionen in gleicher Konzentration in unterschiedliche Grundgläser hat in einer früheren Arbeit [9] zu der Annahme geführt, daß dieser Effekt dann auftritt, wenn ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der netzwerkbildenden Ionen zu den netzwerkändernden Ionen überschritten wird. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese einfache Relation nicht befriedigend und in ihrer Aussagekraft nicht zureichend ist, um zu erkennen, in welcher Richtung eine Eigenschaftsänderung eines bestimmten Grundglases bei einem zusätzlichen Ioneneinbau verläuft. Es wurde deshalb versucht, unter Einbeziehung der funktionellen Größen der Glaskomponenten eine umfassendere Relation zu den beschriebenen Eigenschaftsumkehreffekten zu finden. Die in Teil I beschriebene Summenformel als Ausdruck für die Zusammensetzung der Gläser gibt neben einer Aufteilung der Glaskomponenten in ihre jeweiligen Funktionsbereiche eine gute Übersicht über die Konzentrationsverhältnisse in einer chemisch und physikalisch exakten Dimensionierung. Im folgenden soll versucht werden, unter Zugrundelegung der Aussagefähigkeit der Glassummenformel einen zahlenmäßigen Ausdruck zu finden, der den oben gestellten Forderungen gerecht wird. Neben der Konzentration der Glaskomponenten sind die Kräfteverhältnisse im Glasgefüge, die weitgehend durch die Feldstärken der einzelnen Ionen zum Ausdruck kommen, für den strukturellen Zustand des Glases von Bedeutung. Die im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzten Werte der Feldstärken besitzen hinsichtlich ihrer Dimension lediglich die Bedeutung von Ordnungsnummern und errechnen sich aus P/r^2, wobei P die Ionenladung und r den Ionenradius darstellen.



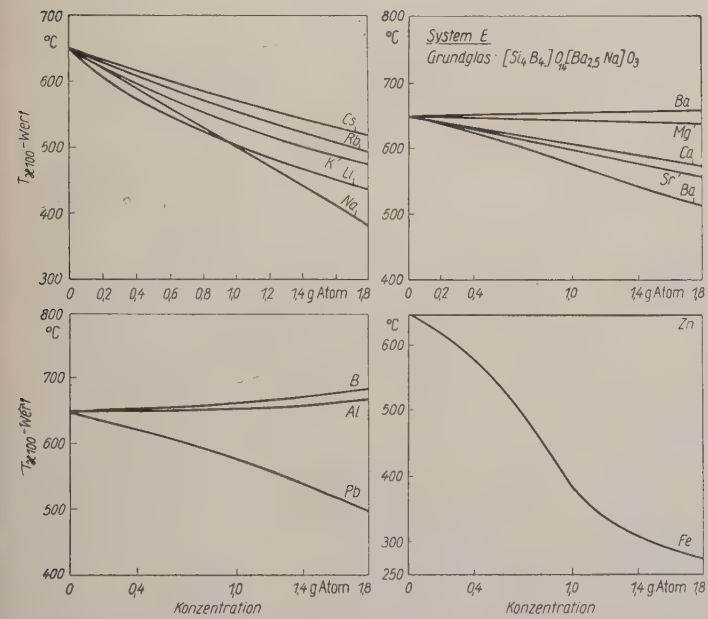
8 (unten). $T_{\times}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System D

9 (rechts). $T_{\times}$ 100-Werte als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System D





10. $T_{\varkappa}$ 100-Werte als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System E



11. $T_{\varkappa}$ 100-Werte als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System E

Errechnet man nach den Feldstärkewerten des Bildes 14 (nach [9]) die mittleren Feldstärkewerte für die Netzwerkbildner (*Nb*) und für die Netzwerkänderer (*Nä*) unter Berücksichtigung der Aufteilung entsprechend der Glassummenformel, so erhält man durch Division der mittleren Feldstärkewerte für *Nb* und *Nä* eine Verhältniszahl, die einen Ausdruck für das Kräfteverhältnis im Glasgefüge darstellt:

$$\frac{\left[\frac{(F_1 \cdot Mz_1) + (F_2 \cdot Mz_2) + \cdots (Fn \cdot Mzn)}{Mz_1 + Mz_2 + \cdots Mzn}\right]_{Nb}}{\left[\frac{(F_1 \cdot Mz_1) + (F_2 \cdot Mz_2) + \cdots (Fn \cdot Mzn)}{Mz_1 + Mz_2 + \cdots Mzn}\right]_{N\ddot{a}}} = \frac{\left[\frac{\sum (F \cdot Mz)}{\sum Mz}\right]_{Nb}}{\left[\frac{\sum (F \cdot Mz)}{\sum Mz}\right]_{N\ddot{a}}} = \frac{\overline{F}_{Nb}}{\overline{F}_{N\ddot{a}}} \qquad (1)$$

F Feldstärke $[P/r^2]$; Mz Molzahl

Der Wert für das Verhältnis der mittleren Feldstärken gibt als solcher kein genügendes Kriterium für einen glaseigenschaftsbestimmenden Faktor, da eine Beziehung zu den Anionen, auf die eine Wirkung ausgeübt wird, fehlt. Die Anionen — im betrachteten Fall Sauerstoff — füllen infolge ihrer großen Ionenradien und ihrer Menge nahezu den gesamten Raum aus, den das Glasvolumen einnimmt. Veränderte Kräfteverhältnisse der Kationen werden in erster Linie die Bindefestigkeit der Sauerstoffionen beeinflussen, wobei die *Nb*-Ionen infolge ihrer hohen Feldstärke immer bestrebt sein werden, einen Sauerstoffüberschuß zu ihrem Vorteil, nämlich der Ausbildung einer Viererkoordination, zu verwenden. Es kann infolge eines Koordinationswechsels von hierzu befähigten Ionen (B^{3+}, Al^{3+}) bei Erreichen bestimmter Kräfteverhältnisse im Netzwerk zu einem plötzlichen Sauerstoffüberschuß oder, was häufiger eintreten wird, zu einem Sauerstoffmangel (Borsäureanomalie) kommen. In einem solchen Falle werden sprunghafte Eigenschaftsänderungen in Erscheinung treten.

Es erscheint demzufolge richtig, die Feldstärkerelation gemäß Gleichung (1) mit einem Wert in Verbindung zu bringen, der ein Kriterium für die Sauerstoffkonzentrationsverhältnisse im jeweils untersuchten Glas darstellt.

Dividiert man weiterhin die Summe aller Sauerstoffionen durch die Anzahl derjenigen Sauerstoffe, die durch *Nä*-Ionen in das Glas eingebracht werden, so ergibt sich ein Verhältniswert, der einmal Bezug nimmt auf die mögliche Trennstellenzahl im Netzwerk selber und der andererseits aber ein Maß für das Verhältnis *Nb*- und *Nä*-Ionen darstellt, also die Konzentrationsverhältnisse berücksichtigt.

$$\frac{\sum (O^{2-})_{Nb+N\ddot{a}}}{\sum (O^{2-})_{N\ddot{a}}} = \text{Sauerstoffverhältniswert} \qquad (2)$$

Multipliziert man nunmehr Gleichung (1) mit dem reziproken Wert der Gleichung (2), so erhält man einen dimensionslosen Ausdruck, der im folgenden als „potentielle Vernetzungszahl" mit $Vz_{pot.}$ bezeichnet werden soll und als ein relatives Maß für die Kraftwirkung in bezug auf die Sauerstoffbindung anzusehen ist.

$$\boxed{\frac{\overline{F}_{Nb} \cdot \sum (O^{2-})_{N\ddot{a}}}{\overline{F}_{N\ddot{a}} \cdot \sum (O^{2-})_{Nb+N\ddot{a}}} = Vz_{pot.}} \qquad (3)$$

Die aus Gleichung (3) für ein bestimmtes Glas errechenbare Zahlenfolge für $Vz_{pot.}$ strebt bei einer laufenden Verminderung der Konzentration des Glases an *Nä*-Ionen dem Wert Null zu. Für den Extremfall eines reinen Na-Silikatglases mit einem sehr geringen Na-Gehalt ergeben sich folgende Werte:

z. B. $[Si_{1000}]O_{2000}[Na_2]O_1$ oder $[Si_{3000}]O_{6000}[Na_2]O_1$

$$Vz_{pot.} = \frac{29 \cdot 1}{1{,}04 \cdot 2001} = 0{,}0139; \quad Vz_{pot.} = \frac{29 \cdot 1}{1{,}04 \cdot 6000}\ 0{,}00457$$

Im entgegengesetzten Fall, bei zunehmender Konzentration der *Nä*-Ionen, also im Falle einer weitgehenden Netzwerkaufspaltung, vergrößert sich die potentielle Vernetzungszahl, deren sinnvolles Maximum dann erreicht ist, wenn die gewählte Kombination an *Nb*- und *Nä*-Ionen keine glasige Substanz mehr zu bilden in der Lage ist.

Für die Grundglassysteme A bis F lassen sich nach Gleichung (3) für $Vz_{pot.}$ die Werte der Tafel 1 errechnen.

Vergleicht man diese Zahlenwerte mit den Eigenarten der verschiedenen Glassysteme hinsichtlich ihrer $T_{\varkappa 100}$-Wertänderungen nach Einbau der unterschiedlichen Ionen, so kann man feststellen, daß eine deutliche Abgrenzung der Systeme A bis D und E und F erkennbar ist. Die potentiellen Vernetzungszahlen der Grundglassysteme A bis D liegen im Bereich von 2,77 bis 6,0, während diejenigen für die Grundgläser E bis F den Wert 11 überschreiten.

Untersucht man die potentiellen Vernetzungszahlen gemäß Gleichung (3) auf ihre Veränderlichkeit hinsichtlich ihrer Funktionsgrößen, so ergibt sich im Prinzip folgendes: Bei einer relativ hohen Konzentration der netzwerkändernden Ionen gegenüber den netzwerkbildenden Ionen resultiert ein hoher Zahlenwert, da in diesem Fall das Verhältnis der O^{2-}-Ionenkonzentration $\frac{\sum (O^{2-})_{N\ddot{a}+Nb}}{\sum (O^{2-})_{N\ddot{a}}}$ klein wird. In mittelbarer Abhängigkeit hiervon kann sich aber der Verhältniswert der mittleren Feldstärken von *Nb* zu *Nä* verändern. Ist die mittlere Feldstärke der *Nä*-Ionen gering, so wird der Verhältniswert von $\frac{\overline{F}_{Nb}}{\overline{F}_{N\ddot{a}}}$ relativ groß sein, was bei einer kleinen Sauerstoffverhältniszahl zu einem hohen Zahlenwert für $Vz_{pot.}$ führt. Wird dagegen als *Nä*-Ion ein solches mit relativ hoher Feldstärke ein-

geführt, so wird selbst bei einer hohen Konzentration dieser Ionen der Zahlenwert für $Vz_{pot.}$ relativ klein werden. Diese durch die Eigenarten der im Glasgefüge enthaltenen Ionen hergeleitete Veränderlichkeit der potentiellen Vernetzungszahl steht in einer engen Beziehung zu den Eigenschaftsänderungen des entsprechenden Glases.

Bild 15, Kurve 1, zeigt die Abhängigkeit des $T_{\varkappa}100$-Wertes von der veränderten Konzentration der *Nä*-Ionen, im vorliegenden Falle der Ba^{2+}-Ionen. Die Zusammensetzung der Gläser läßt sich folgendem Ausdruck entnehmen

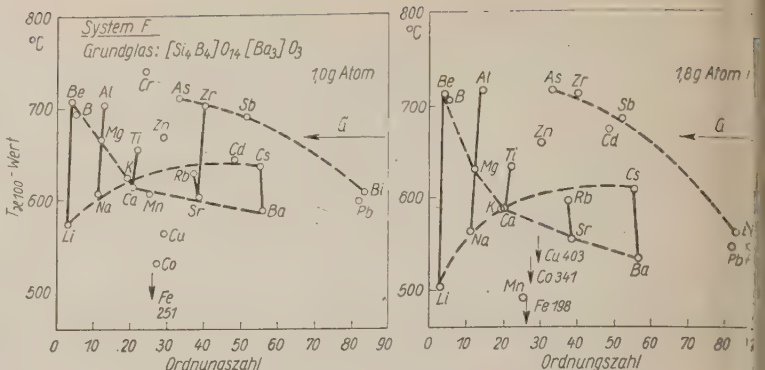
$$[Si_4B_4]O_{14}[Ba_{1-4,3}Na]O_{1,5-4,8}.$$

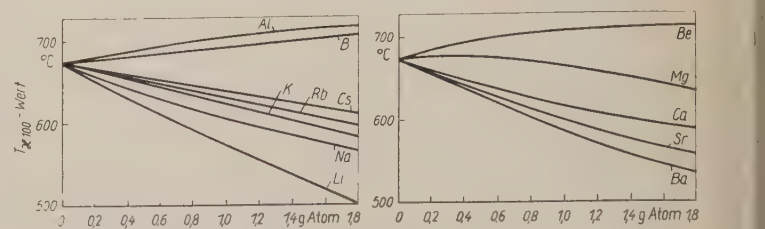
Die aus dieser Konzentrationsreihe resultierende Kurve der $T_{\varkappa}100$-Werte in Abhängigkeit von der BaO-Konzentration zeigt bei einer Konzentration von 2,5 Molen BaO einen Scheitelwert, d. h., es müssen in diesem Konzentrationsbereich wesentliche Veränderungen im Glas eintreten, um zu bewirken, daß die sich bis dahin vermindernde elektrische Leitfähigkeit nunmehr wieder erhöht.

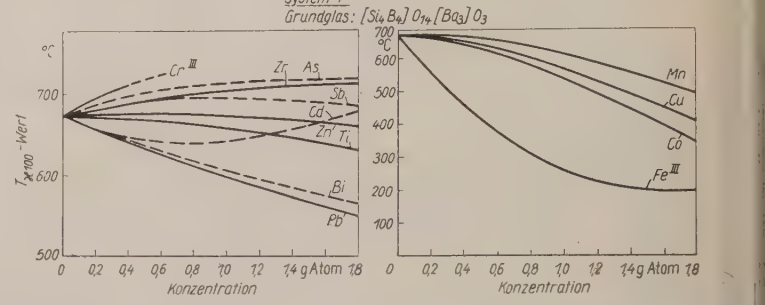
Betrachtet man die Konzentrationskurven der verschiedenartigen in die Grundgläser der Systeme A bis D eingebauten Ionen (Bild 4, 7 und 9), so kann man feststellen, daß bei fast allen Gläsern mit zunehmender Konzentration der eingebauten Ionen eine Verminderung der $T_{\varkappa}100$-Wertzunahme erfolgt und daß nahezu alle Kurven einen Scheitelwert besitzen oder einem solchen zustreben, im Gegensatz zu den entsprechenden Konzentrationskurven der Gläser der Systeme E und F (Bild 11 und 13). Hier ist generell mit zunehmender Konzentration der eingebauten Ionen eine Verminderung des $T_{\varkappa}100$-Wertes, also eine Erhöhung der Leitfähigkeit festzustellen.

Die Kurve 2 des Bildes 15 zeigt die für die BaO-Konzentrationsreihe errechneten $Vz_{pot.}$-Werte in Abhängigkeit von den zugehörigen $T_{\varkappa}100$-Werten der Gläser. Der Scheitelpunkt dieser Kurve liegt bei $Vz_{pot.} = 11$. Trägt man die Werte für $Vz_{pot.}$ gegen die BaO-Konzentration der jeweiligen Gläser auf (Kurve 3), so ergibt sich eine mit zunehmender BaO-Konzentration nur wenig von der Linearität abweichende, stark ansteigende Kurve ohne Wende- oder Knickpunkte. Um die Veränderung der $Vz_{pot.}$-Werte mit zunehmender Konzentration der zusätzlich in die Gläser eingebauten Ionen überblicken zu können, wurden diese für die Grundglassysteme C und F errechnet. In Bild 16 sind diese Zahlenwerte für die entsprechenden Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß abgesehen von der Lage des Ausgangswertes der Grundgläser für die einzelnen Konzentrationsreihen weitgehend übereinstimmende Kurvenformen für beide Glassysteme auftreten. Die Ionen mit geringer Feldstärke, also kleiner Ladung und großem Ionenradius, ergeben bei zunehmender Konzentration einen nahezu linear ansteigenden $Vz_{pot.}$-Wert. Die Abweichung von der Linearität wird mit zunehmender Feldstärke der zusätzlich eingebauten Ionen ständig größer, wobei gleichzeitig eine Verminderung des $Vz_{pot.}$-Wertes zu verzeichnen ist. Sich mit der Konzentration der eingebauten Ionen stark vermindernde $Vz_{pot.}$-Werte ergeben sich für diejenigen Gläser, bei denen unter bestimmten Voraussetzungen die als *Nä*-Ionen eingeführten Stoffe als *Nb*-Ionen fungieren können, oder aber eine netzwerkstabilisierende Funktion ausüben, aber rechnungsmäßig nach Gleichung (3) als *Nä*-Ionen in die Gleichung eingesetzt wurden, z.B. Be^{2+}, Al^{5+}, Sb^{5+} Al^{3+} usw.

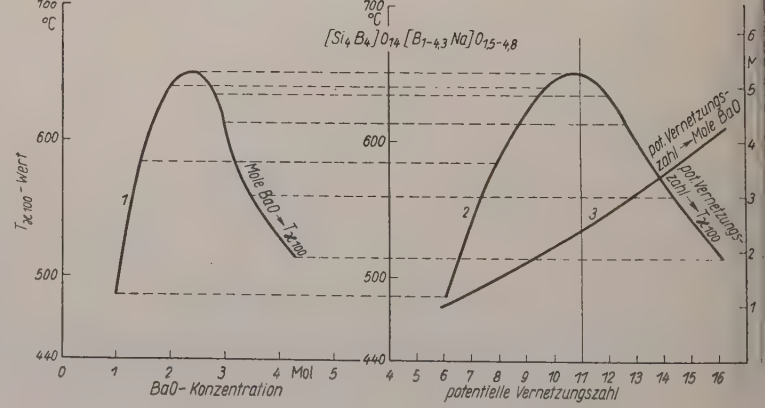
Der sich aus Bild 15, Kurve 2, für den Umkehrbereich der elektrischen Leitfähigkeit ergebende $Vz_{pot.}$-Wert von etwa 10 bis 11 kann zunächst insofern als ein Grenzbereich angesehen werden, als Gläser mit einem $Vz_{pot.} < 10$ auf einen zusätzlichen Ioneneinbau so reagieren wie die Grundgläser A bis D und Gläser mit einem $Vz_{pot.}$-Wert > 10 wie die Grundgläser E und F, was nach einem Vergleich mit den $Vz_{pot.}$-Werten der Grund-







Perioden	Hauptgr. elem. Ia	IIa	Nebengruppenelemente IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	Hauptgr. elemente IIIb	IVb	Vb
2	Li 3 1 6 0,78 1,65	Be 3 2 4 0,31 20,8									B 5 3 3-4 0,18 92,0		
3	Na 11 1 6-8 0,98 1,04	Mg 12 2 4-6 0,78 3,3									Al 13 3 4-6 0,54 10,3	Si 14 4 4 0,37 29,0	P 1 5 4 0,32 49,0
4	K 19 1 8 1,39 0,52	Ca 20 2 4-8 1,10 1,67		Ti 22 4 6 0,64 9,8	V 23 5 4 0,59 15,0	Cr 24 6 3 3-4 6 0,52 0,64 22,1 7,3	Mn 25 4 2 4 6 0,52 0,91 14,8 2,42	Fe 26 3 2 4-6 6 0,63 0,83 7,5 2,9	Co 27 2 4-6 0,78 3,3	Ni 28 2 6 0,78 3,3	Cu 29 2 6 0,8 3,1	Zn 30 2 4 0,78 3,3	Ge 32 4 4 0,44 20,7	As 3 5 4 0,44 26,0
5	Pb 37 1 8 1,55 0,42	Sr 38 2 8 1,32 1,15		Zr 40 4 8 0,95 4,5		Mo 42 6 6 0,62 16,0					Ag 47 1 6 1,18 0,73	Cd 48 2 6 1,03 1,89	Sn 50 4 6 0,74 7,3	Sb 5 5 6 0,62 13,0
6	Cs 55 1 8-12 1,71 0,34	Ba 56 2 8 1,49 0,91	La 57 3 8 1,2 2,08			W 74 6 4-6 0,68 13,0		Element Ordnungszahl Ionenladung Koordinationszahlen Ionenradien Feldstärken Pf^2			Tl 81 1 8 1,5 0,65	Pb 82 4 2 6 8 0,84 1,42 5,68 1,0	Bi 8 5 6 0,72 9,65
7				Th 90 4 8 1,1 3,3		U 92 3 6 0,8 9,4							



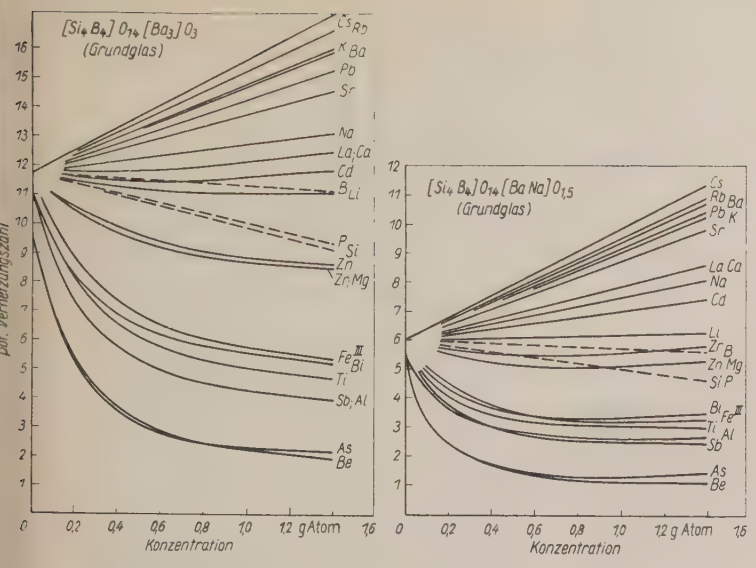
Bilder dieser Seite, von oben nach unten

12. $T_{\varkappa}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System F

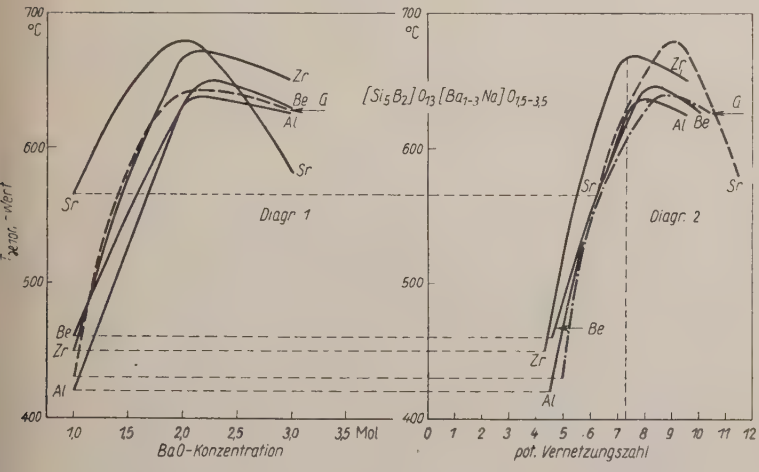
13. $T_{\varkappa}$ 100-Werte der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System F

14. System der Elemente mit den funktionellen Werten der Ionen, bezogen auf Sauerstoff, in der wahrscheinlichen Größenordnung für den Bereich der Gläser

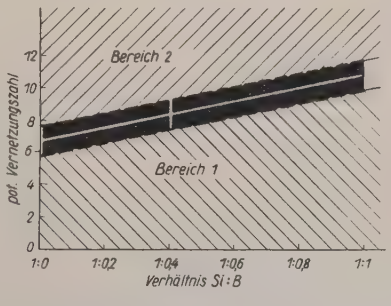
15. $T_{\varkappa}$ 100-Werte als Funktion der BaO-Konzentration und der potentiellen Vernetzungszahl in der Konzentrationsreihe $[Si_4B_4]O_{14}[Ba_{1-4,3}Na]O_{1,5-4,8}$



16. Veränderungen der potentionellen Vernetzungszahlen zweier Grundglassysteme bei Einbau zusätzlicher Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration, P, B und Si sind gemäß Gleichung (3) als *Nb*-Ionen eingerechnet, während die übrigen Ionen als *Nä*-Ionen eingerechnet wurden



17. $T_{\varkappa}$ 100-Wert als Funktion der BaO-Konzentration und der potentiellen Vernetzungszahl in der Konzentrationsreihe $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_{1-3}Na]O_{1,5-3,5}$



18. Umkehrbereiche für die elektrische Eigenschaftsbildung, bezogen auf die potentiellen Vernetzungszahlen in Abhängigkeit vom Verhältnis Si : B

gläser A bis F (Tafel 1) als wahrscheinlich erscheint. Um für die Umkehrbereiche der Eigenschaftsänderungen der Gläser gemäß den Systemen A bis D und E bis F auch hinsichtlich des $Vz_{pot.}$-Wertes genauere Angaben zu erhalten, wurden weitere Glaszusammensetzungen untersucht.

Tafel 1. Potentielle Vernetzungszahlen der Grundglassysteme A bis F

System	$\frac{\bar{F}_{Nb}}{\bar{F}_{Nä}}$	$\frac{\Sigma O^{2-}(Nb+Nä)}{\Sigma O^{2-} Nä}$	$Vz_{pot.}$
A	24,9	9,0	2,77
B	36,1	9,47	3,81
C	62,0	10,32	6,0
D	20,2	5,2	3,89
E	63,9	5,67	11,25
F	66,5	5,67	11,71

Hierzu wurden den Gläsern der Grundzusammensetzung $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_{1-3}Na]O_{1,5-3,5}$ konstante Mengen verschiedener Ionen zugeführt (0,5 g · Atom), die sich bei der Untersuchung der Systeme A bis D und E bis F hinsichtlich der durch sie hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen als besonders wirksam gezeigt hatten, im besonderen die Ionen der zweiten Hauptgruppe Be^{2+} und Sr^{2+}, sowie Al^{3+} und Zr^{4+}. Es wurde hierbei der BaO-Gehalt des Grundglases so weit geändert, daß bei niedrigen BaO-Konzentrationen eine Zugehörigkeit zu den Systemgruppen A bis D und bei höheren BaO-Konzentrationen eine Zugehörigkeit zu den Gruppen E und F zu erwarten war. Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen muß hierdurch mit zunehmender BaO-Konzentration, also mit zunehmender Netzwerkaufspaltung und zunehmender Vergrößerung der $Vz_{pot.}$-Werte, eine Umkehr der Eigenschaftsänderungen auftreten. Bild 17, Diagramm 1, zeigt die Abhängigkeit der $T_{\varkappa}100$-Werte von der BaO-Konzentration der Gläser mit je 0,5 g Atom Sr^{2+}, Al^{3+}, Be^{2+} und Zr^{4+}. Die jeweiligen, konzentrationsabhängigen Kurven der $T_{\varkappa}100$-Werte der verschiedenen Gläser zeigen, wie zu erwarten, im Bereich von 2 bis 2,25 Molen BaO sehr gut ausgeprägte Wendepunkte. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß diejenigen Ionen, die im Bereich niedriger BaO-Konzentrationen im Glas niedrige $T_{\varkappa}100$-Werte hervorrufen, sich im Bereich hoher BaO-Konzentrationen umgekehrt verhalten. Zum Beispiel liegen bei 1 Mol BaO die Gläser mit Be^{2+} bei niedrigeren $T_{\varkappa}100$-Werten als die Gläser mit Sr^{2+}. Bei 3 Molen BaO im Ausgangsglas zeigt Sr^{2+} gegenüber Be^{2+} den niedrigeren Wert. Die mit *G* bezeichnete Kurve ist diejenige des Grundglases ohne Einbau zusätzlicher Ionen.

Bei der Errechnung der $Vz_{pot.}$-Werte für die genannten Gläser zeigte es sich, daß diejenigen Ionen, die relativ hohe Feldstärken aufweisen, nicht als *Nä*-Ionen im eigentlichen Sinne fungieren können, sondern den *Nb*-Ionen gleichgestellt werden müssen, was z. B. für die Ionen Be^{2+}, Al^{3+}, V^{5+}, As^{5+}, Sb^{5+} und Zr^{4+} zutrifft. Nach den Arbeiten von *Sun* [10] sind diese Ionen entsprechend ihren Feldstärken als *Nb*-Ionen anzusprechen oder ihnen gleichzusetzen.

Wie aus Bild 16 ersichtlich ist, fügen sich diejenigen Ionen, die hohe Feldstärken aufweisen und als *Nä*-Ionen in die Systeme eingerechnet worden sind, hinsichtlich ihrer $Vz_{pot.}$-Werte nicht in die allgemeine Reihe ein, was sich durch eine starke Abweichung der entsprechenden Kurven von der Linearität gemäß einer Verminderung des $Vz_{pot.}$-Wertes mit zunehmender Konzentration bemerkbar macht. Rechnet man diese Ionen als *Nä*-Ionen in die Systeme ein, so erhält man einen nahezu linearen Kurvenverlauf, wobei sich die $Vz_{pot.}$-Werte mit zunehmender Konzentration der entsprechenden Ionen vermindern. Es wurden deshalb die Ionen Be^{2+}, Al^{3+} und Zr^{4+} in Bild 17, Diagramm 2, für die Berechnung des $Vz_{pot.}$-Wertes als *Nä*-Ionen eingefügt. Die sich hieraus ergebenden Kurven — $Vz_{pot.}$-Wert als Funktion der BaO-Konzentration — des Grundglases zeigen nunmehr einen Wendepunkt im Bereich von $Vz_{pot.} = 7$ bis 9. Gegenüber den Wendepunkten der Kurve 2, Bild 15, mit $Vz_{pot.} = 11$ liegen die Wendepunkte der Kurven des Bildes 18 bei niedrigeren Werten, was auf die geringere mittlere Feldstärke der *Nb*-Ionen zurückzuführen ist. Es muß deshalb für die Bestimmung der Eigenschaftsumkehrbereiche zusätzlich die mittlere Feldstärke der *Nb*-Ionen in Rechnung gestellt werden.

Wie aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial erkennbar ist, ergeben sich für Gläser mit sehr unterschiedlichen mittleren Feldstärken der *Nb*-Ionen, die vornehmlich durch einen mehr oder weniger großen Gehalt an B_2O_3 entstehen können, unterschiedliche Zahlenwerte für die pot. Vernetzungszahlen der Umkehrbereiche der elektrischen Eigenschaftswerte. Bei reinen Silikatgläsern liegen diese Werte bei etwa $Vz_{pot.} = 6$ bis 7, bei Gläsern mit einem Si-B-Verhältnis von $(Si_5B_2) = 1 : 0{,}4$ zwischen $Vz_{pot.} = 8$ und 9 und für Gläser mit einem Si-B-Verhältnis von $(Si_4B_4) = 1 : 1$ zwischen $Vz_{pot.} = 10$ bis 11. In Bild 18 ist der Umkehrbereich der elektrischen Eigenschaftsänderungen, bezogen auf die pot. Vernetzungszahlen, in Abhängigkeit vom Verhältnis Si : B graphisch dargestellt. Der Bereich 1 entspricht den Eigenschaftsverhältnissen der Grundglassysteme A bis D und der Bereich 2 denjenigen der Grundglassysteme E und F.

Bild 19 gibt einen guten Überblick über den funktionellen Wert der Ionen für den Bereich der glasigen Stoffe. Es können hiernach unterschieden werden:

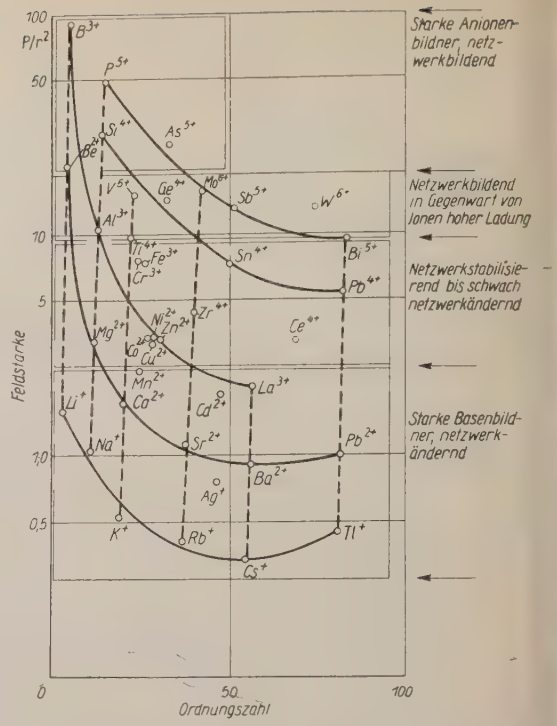
1. die ausschließlich als Netzwerkbildner fungierenden Ionen, zu denen vornehmlich diejenigen gehören, die mit Sauerstoff starke Anionenkomplexe zu bilden in der Lage sind;
2. Ionen, die in Gegenwart von Ionen hoher Feldstärke, also als Ionen der ersten Kategorie, als Netzwerkbildner fungieren können, was im allgemeinen jedoch nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich zutrifft;
3. Ionen mit einer unter gewissen Voraussetzungen netzwerkstabilisierenden Wirkung, andererseits jedoch bereits mit einer ausgeprägt netzwerkaufspaltenden und ändernden Wirkung;
4. starke bis sehr starke Basenbildner, die ausschließlich netzwerkändernd wirken.

Für die Berechnung der pot. Vernetzungszahlen sind die Ionen der ersten und zweiten Kategorie als *Nb*-Ionen einzusetzen, die Ionen der dritten und vierten Kategorie als *Nä*-Ionen. Die angegebene Trennung der Ionen in vier verschiedene Gruppen ist als Schema zu werten. Es bestehen in jedem Falle Übergänge von einer Kategorie zur anderen.

Die Verschiebung der Umkehrbereiche der elektrischen Eigenschaften in Richtung niedrigerer $Vz_{pot.}$-Werte bei Verminderung der mittleren Feldstärke der *Nb*-Ionen ist als Folge einer geringeren Stabilität des Netzwerkes aufzufassen. Hierdurch wird bereits bei einem Einbau wesentlich kleinerer Mengen *Nä*-Ionen eine weitgehende Aufspaltung des Netzwerkes erreicht, so daß für eine bessere Beweglichkeit der zum Stromtransport befähigten Ionen günstigere Voraussetzungen geschaffen werden.

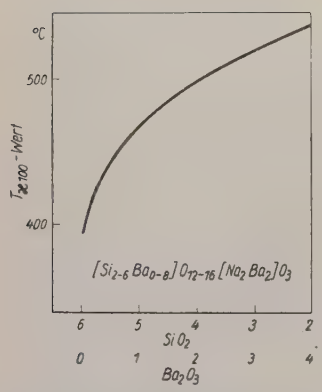
Eine solche Erscheinung ist nicht unbekannt, wenn man die eigenschaftsverbessernde Wirkung der Borsäure in Silikatgläsern in Rechnung stellt. Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich im allgemeinen bei einem Austausch von SiO_2 gegen B_2O_3, wie aus Bild 20 ersichtlich ist.

Von besonderem Interesse sind die elektrischen Eigenschaftsänderungen derjenigen Gläser, die mehrere Alkalien nebeneinander enthalten. Wie bekannt, treten hierbei elektrische Widerstandsmaxima in Erscheinung.

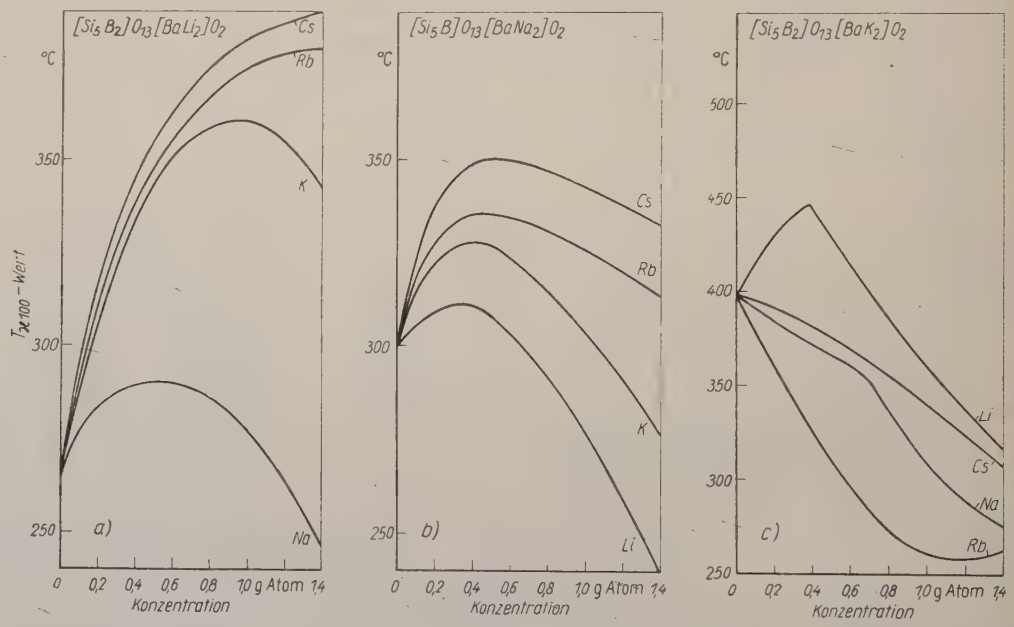


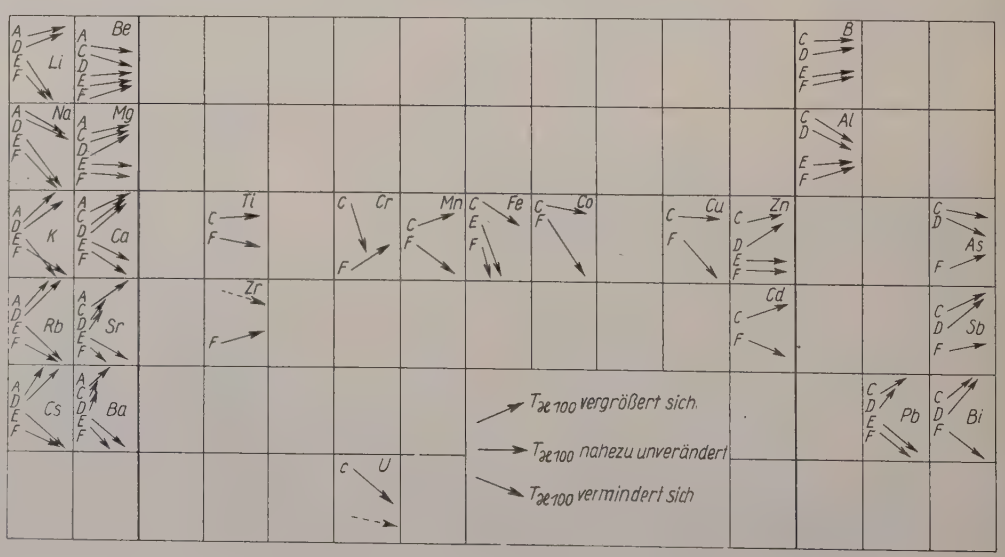
19. Funktionsschema der Ionen für den Bereich der glasigen Stoffe

21 (rechts). $T_{\varkappa}100$-Werte als Funktion der Konzentration der Gläser an Alkali in der Austauschreihe $[Si_5B_2]O_{13}[BaM_2]O_2$



20. Änderung des $T_{\varkappa}100$-Wertes durch Austausch von SiO_2 gegen B_2O_3 in der Konzentrationsreihe $[Si_{2-6}Ba_{0-8}]\ O_{12-16}[Na_2Ba_2]O_3$





22. Änderung der $T_{\varkappa}100$-Werte von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die $T_{\varkappa}100$-Werte der entsprechenden Grundgläser. Die Neigung der Pfeile entspricht der Größe der $T_{\varkappa}100$-Wertänderung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß infolge dieser Maximabildung bezüglich des elektrischen Widerstandes eine Betrachtung der eigenschaftsändernden Wirkung der zusätzlich in die Grundgläser eingebauten Alkaliionen sehr erschwert ist, wenn das Grundglas bereits Alkaliionen enthält. Es erscheint deshalb im Rahmen dieser Untersuchungen notwendig, auf diese Eigenarten der Alkalimischgläser näher einzugehen.

In entsprechende Grundgläser, die eine bestimmte Menge eines bestimmten Alkaliions enthielten, wurden andere Alkaliionen in steigender Konzentration eingebaut. Aus Bild 21 sind die $T_{\varkappa}100$-Werte der entsprechenden Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Alkaliionen ersichtlich. Der Einbau verschiedener Alkaliionen in steigender Konzentration in Grundgläser mit Li^+ und Na^+ ergibt die bekannten Maximakurven, wobei darauf hingewiesen sei, daß sich das elektrische Widerstandsmaximum mit zunehmendem Ionenradius der zusätzlich eingebauten Alkaliionen zu höheren Konzentrationswerten der betreffenden Ionen verschiebt. Eine derartige Maxima-Bildung kann dadurch hervorgerufen werden, daß z. B. bei einem Gehalt des Grundglases an Li^+-Ionen (Bild 21a), die in Hinblick auf die Alkalien die höchste Feldstärke besitzen und andererseits einen sehr kleinen Ionenradius aufweisen, bei Zugabe von z. B. Na^+-Ionen im Bereich niedrigerer Natriumkonzentrationen zunächst in ihrer Beweglichkeit durch diese Na-Ionen behindert werden. Mit zunehmender Na^+-Konzentration erhöht sich einerseits der Anteil an weniger polarisierten O^2-Ionen, und andererseits findet eine zunehmende Aufspaltung des Netzwerkes statt, so daß die Beweglichkeit der stromtransportierenden Ionen und ihre Anzahl ansteigt, was nunmehr in einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zum Ausdruck kommt. Die Verschiebung des Widerstands-Maximums zu höheren Konzentrationen der zusätzlich eingebauten Alkalien ist in der Reihe Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ und Cs^+ bedingt durch die zunehmende Größe der Ionenradien.

In Bild 21b sind die $T_{\varkappa}100$-Werte von Gläsern mit einem konstanten Na^+-Gehalt als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Alkalien aufgetragen. Ein Vergleich mit den entsprechenden $T_{\varkappa}100$-Werten in Bild 21a läßt erkennen, daß die Widerstandsmaxima bei niedrigeren $T_{\varkappa}100$-Werten liegen, was auf eine weniger starke Polarisation der „Na-Sauerstoffe" im Gegensatz zu den „Li-Sauerstoffen" zurückzuführen ist. Die Beweglichkeit der zur elektrischen Stromleitung befähigten Ionen ist dadurch generell größer.

Anders sind die Verhältnisse, wenn K^+-Ionen, also Ionen mit einem schon relativ großen Radius, geringer Feldstärke und demzufolge nur schwach polarisiertem Sauerstoff im Grundglas enthalten sind. Der Einbau von zusätzlich Li^+ ergibt noch ein Maximum des elektrischen Widerstandes, da hierdurch zunächst die Polarisation der O^{2-}-Ionen verstärkt wird. Bei höheren Konzentrationen an Li^+-Ionen wirkt dann allerdings die zunehmende Brückensprengung netzwerkaufweitend.

Bei einem Einbau von Na^+-, Rb^+- und Cs^+-Ionen, also Ionen relativ geringer Feldstärke, sind diese nicht mehr in der Lage, mit ihren stark polarisierbaren, also wenig polarisierten O^{2-}-Ionen, eine sterische Hinderung auszulösen, so daß die elektrische Widerstandsmaximabildung ausbleibt und für eine Leitfähigkeitsänderung lediglich eine zunehmende Netzwerkaufweitung im Vordergrund steht.

In Bild 22 ist die Zusammenfassung der Veränderungen der $T_{\varkappa}100$-Werte der Gläser nach Einbau der verschiedenen Ionen gegeben. Wie gezeigt werden konnte, sind prinzipiell zwei Typen von Grundgläsern hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zu unterscheiden. Der erste Typ, der den Grundglassystemen A bis D entspricht und Grundgläser umfaßt, bei denen eine relativ geringfügige Netzwerkaufspaltung vorliegt, und der zweite Typ, den Grundglassystemen E und F entsprechend mit einer ausgeprägten Auflockerung des Netzwerkes. Diese beiden Grundglastypen, die durch die potentielle Vernetzungszahl chrarakterisiert wurden, zeigen hinsichtlich des Einbaues der gleichen Ionen eine entgegengesetzte Eigenschaftsänderung. Die Richtung der Eigenschaftsänderung sowie deren Intensität, bezogen auf den Wert des Grundglases, ist in Bild 22 durch Pfeile zum Ausdruck gebracht. Mit vollausgezeichneten Pfeilen sind diejenigen Ionen bezeichnet, deren eigenschaftsbildende Wirkung mit Sicherheit an einer größeren Anzahl von unterschiedlich zusammengesetzten Grundgläsern geprüft wurde, während sich die Angaben der gestrichelten Pfeile auf relativ wenig Einzeluntersuchungen stützen. Für die Alkalien gelten die Besonderheiten der beschriebenen Maximabildung bei Mischalkalien.

Die Dichte der Gläser

In gleicher Weise wie die Betrachtung der $T_{\varkappa}100$-Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grundglases und der Konzentration der zusätzlich in das Glas eingebauten Ionen erfolgt ist, sollen die Dichten der Gläser untersucht werden.

Die Dichte eines Stoffes steht in enger Beziehung zum atomaren oder molekularen Feinbau desselben. Sie kann als ein Maß für die Dichte der molekularen Packung betrachtet werden, wenn man die Atommasse berücksichtigt. Die Dichte einer chemischen Verbindung setzt sich demzufolge nicht additiv aus den Dichten der chemischen Komponenten zusammen, sondern beinhaltet die Faktoren der chemischen Assoziation, deren Bindekräfte, Feldstärken und der Polarisation. Diese verschiedenen Faktoren können hinsichtlich ihrer Dimensionierung sehr unterschiedlich sein, und es ist nicht möglich, generell zu sagen, daß der Einbau dieses oder jenes Stoffes in ein gegebenes Medium diese oder jene Dichteänderung nach sich ziehe. Vielmehr ist es notwendig, die Zusammensetzungen der Ausgangskörper, in unserem Falle der Grundgläser, in Rechnung zu stellen, wenn man etwas über die Änderung der Dichte bei Einbau eines bestimmten Ions aussagen will.

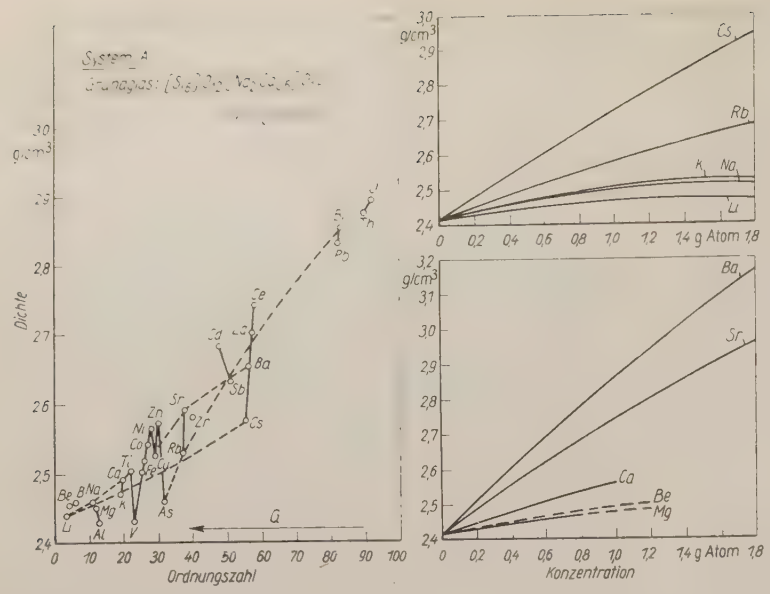
Zweifellos ist für die Dichteänderung eines Glases durch Einbau bestimmter Ionen das Atomgewicht derselben von ausschlaggebender Bedeutung, also indirekt die Größe der Ordnungszahl des entsprechenden Ions. Innerhalb der einzelnen Gruppen und Perioden des Periodischen Systems ändert sich mit der Ordnungszahl der physikalische und chemische Charakter des Stoffes.

Durch Einbau von bestimmten Ionen in ein Grundglas ist es beispielsweise möglich, daß trotz der zusätzlichen Atommasse, die dem Glas zugefügt wird, eine Verminderung der Dichte zu verzeichnen ist. Ein solcher Effekt wird immer dann auftreten, wenn die netzwerkaufweitende Wirkung größer ist als der Wert, der dem Massezuwachs entspricht, was bei Ionen geringer Ladung und relativ großer Volumina zutreffen kann. Generell wird sich bei Zugabe von *Nb*-Ionen (netzwerkbildenden Ionen) zu einem Grundglas dessen Dichte vermindern, da neue, relativ großvolumige Sauerstoffkomplexe gebildet werden und somit eine Vergrößerung des gesamten Glasvolumens erreicht wird, was allerdings voraussetzt, daß die Atomgewichte der entsprechenden *Nb*-Ionen nicht extrem hoch liegen. Nahezu alle *Nä*-Ionen (netzwerkändernde Ionen), die sich in das bestehende Netzwerk einlagern, erhöhen mit ihrer Masse die Dichte des Glases derart, daß die eintretende Netzwerkaufweitung eine untergeordnete Rolle spielt. Ausnahmen werden bei *Nä*-Ionen zu finden sein, die eine relativ niedrige Ordnungszahl aufweisen und zusätzlich große Ionenradien und demzufolge hohe Koordinationszahlen besitzen.

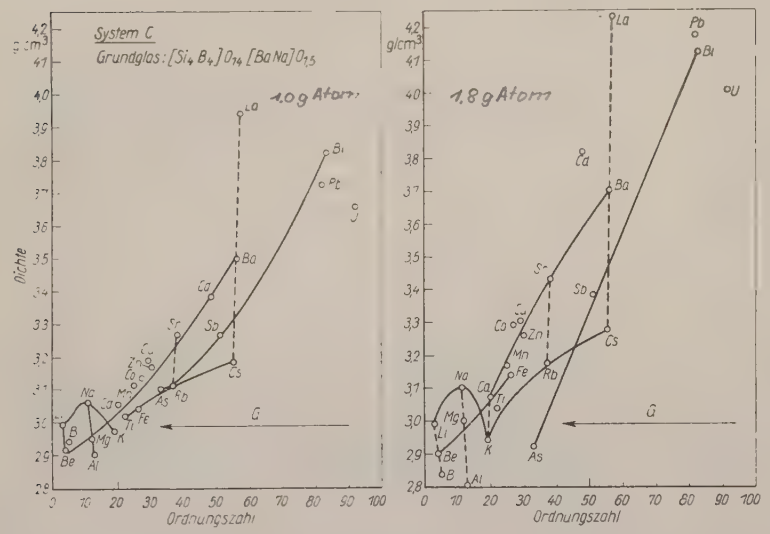
In Bild 23 bis 29 ist die Dichte der Gläser der verschiedenen Glassysteme einmal als Funktion der Konzentration und zum anderen als Funktion der Ordnungszahl der eingelagerten verschiedenartigen Ionen dargestellt. Die aus den Konzentrationsreihen der Gläser resultierenden Kurven der Dichteänderung zeigen im allgemeinen nur eine geringfügige Abweichung von der Linearität. Die Größenordnung der Dichteänderung ist bei Einbau verschiedener Ionen sehr unterschiedlich und kann im Extremfall positiv, bezogen auf das Grundglas, oder negativ sein.

Wie aus Bild 23, 24 und 28 ersichtlich ist, erhöht sich die Dichte der Gläser mit zunehmender Masse der eingebauten Ionen entsprechend deren Ordnungszahl. Auf eine diagrammatische Darstellung der Dichten als Funktion der Ordnungszahlen der Ionen bei den Glassystemen D und E wurde verzichtet, da diese prinzipiell den analogen Diagrammen der Systeme A, C und F entsprechen.

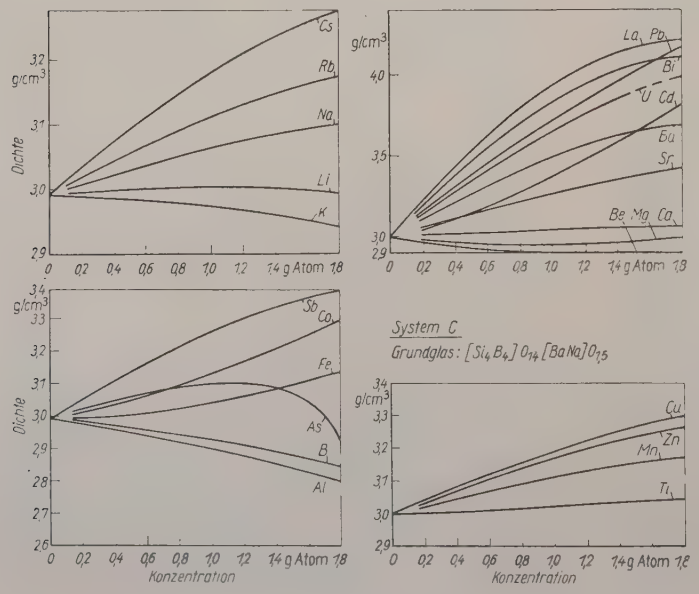
Interessant ist, daß z. B. die Änderung der Dichte bei Einbau von Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+} und Ce^{4+} wesentlich ausgeprägter ist als bei der Gruppe Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, obgleich sich die Masse der Ionen innerhalb der Gruppe wesentlich stärker verändert als innerhalb der Periode. Dieser Effekt ist nicht zuletzt auf die starke Veränderlichkeit der Ionenradien innerhalb der Gruppe zurückzuführen. Intensiver wirkt im Sinne einer zunehmenden Netzwerkkontraktion, also Vergrößerung der Packungsdichte, die sich innerhalb der Perioden erhöhende Ladung der Ionen, die im Verein mit der ansteigenden Kernmasse und den abnehmenden Ionenradien eine sehr intensive Steigerung der Dichte in Erscheinung treten läßt.



23. Dichte als Funktion der Ordnungszahlen und Konzentrationen der zusätzlich eingebauten Ionen im System A



24. Dichte als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen gleicher Konzentration im System C



25. Dichte der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System C

Beim Einbau der verschiedenen Alkaliionen ergeben sich hinsichtlich der Dichteänderung der Gläser interessante Effekte, derart, daß mit Ausnahme der Systeme A und B in der Reihe Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ und Cs^+ Gläser mit K^+ sehr geringe Dichten aufweisen, die niedriger liegen als die Dichten der entsprechenden Gläser mit Li^+ und Na^+ oder Rb^+ und Cs^+. Die spezifische Wirkung der K^+-Ionen wird verständlich, wenn man, wie in Bild 30 gezeigt, die Ionenradien der Alkalien in Beziehung zu ihren Atomgewichten bringt. Vom Li^+ zum K^+ ist bei nur geringfügiger Atomgewichtserhöhung die Vergrößerung der Ionenradien wesentlich, besonders ausgeprägt vom Na^+ zum K^+. Umgekehrte Verhältnisse treten vom K^+ zum Rb^+ und Cs^+ in Erscheinung, wie aus Bild 30 eindeutig zu erkennen ist. Die durch Einbau gleicher Anzahl von Alkalionen hervorgerufene Brückensprengung ist infolge der gleichartigen Ladung gleich; ungleich dagegen die Aufweitung des Netzwerkes. Vom Li^+ zum K^+ überwiegt die netzwerkaufweitende Wirkung, besonders aber vom Na^+ zum K^+ infolge der ausgeprägten Vergrößerung der Ionenradien, so daß der Massezuwachs unwirksam bleibt. Rb^+ und Cs^+ mit den Ordnungszahlen 37 und 55 bringen demgegenüber einen wesentlichen Massezuwachs, so daß trotz der Volumenaufweitung die Dichten der Gläser ansteigen.

Bild 31 umfaßt eine Aufstellung nach Art des Periodischen Systems, in der die Dichteänderung der Gläser der verschiedenen Glassysteme bei Einbau der entsprechenden Ionen durch Pfeile kenntlich gemacht ist. Die Dichteänderung ist jeweils bezogen auf die Dichte des Grundglases und die Neigung der Pfeile entspricht der Richtung und Intensität der Dichteänderung. Diese Aufstellung gibt die Möglichkeit, einen vollständigen Überblick über die Dichteänderung bei Einbau der unterschiedlichen Ionen in die verschiedenen Glassysteme zu gewinnen. Die den Pfeilen vorangestellten Buchstaben entsprechen dem jeweiligen Grundglassystem. Es ist zu erkennen, daß die Dichteänderung bei Einbau der gleichen Ionen in die verschiedenen Grundgläser recht unterschiedlich, oft entgegen gesetzt ist, was auf den unterschiedlichen Aufspaltungsgrad des jeweiligen Glasnetzwerkes zurückzuführen ist.

Es kann festgestellt werden, daß die Nebengruppenelemente mit Ausnahme von V^{5+} in

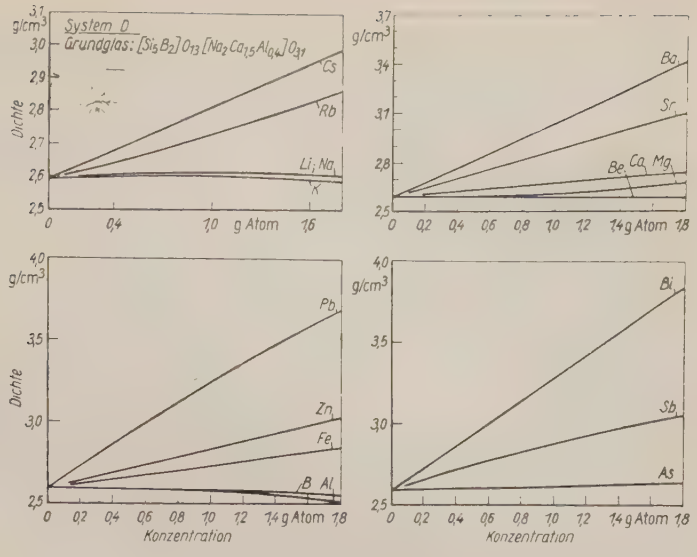
allen Grundgläsern eine Erhöhung der Dichte bewirken. Die Intensität der Dichteänderung steigt mit zunehmender Ordnungszahl der Ionen. Alle Ionen der Haupt- und Nebengruppen, die als netzwerkbildende Ionen fungieren, bewirken eine Verminderung der Dichte des entsprechenden Glases.

Die Ionen der zweiten Hauptgruppe zeigen ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Dichteänderung, die sie bei Einbau in Grundgläser unterschiedlicher Netzwerkaufspaltung hervorrufen. Be^{2+}, zumeist in Gegenwart anderer *Nb*-Ionen ebenfalls als *Nb*-Ion fungierend, bewirkt eine Dichteminderung. Diese ist um so stärker ausgeprägt, je weitgehender das Netzwerk des Grundglases bereits durch *Nä*-Ionen aufgespalten ist, was auch durch die potentiellen Vernetzungszahlen der Grundgläser zum Ausdruck kommt. Ein Einbau von Mg^{2+} ruft nur eine relativ geringfügige Dichteänderung hervor. Auch hier tritt jedoch eine Dichteverminderung bei zunehmender Netzwerkaufspaltung der Grundgläser in Erscheinung, was auch bei einem Einbau von Ca^{2+} feststellbar ist. Dieser Effekt dürfte ebenfalls darauf beruhen, daß bei sehr stark aufgespaltenem Netzwerk des Grundglases der Aufweitungseffekt, der durch den zusätzlichen Einbau von *Nä*-Ionen auftritt, eine weitaus größere Wirkung auf die Dichteänderung des resultierenden Glasses ausübt als dem Massezuwachs durch die relativ leichten Ionen entspricht. Bei den schwereren Ionen der zweiten Gruppe, also Sr^{2+} und Ba^{2+}, ist die Wirkung der Masse weitaus größer und der Aufweitungseffekt tritt nicht mehr dominierend in Erscheinung.

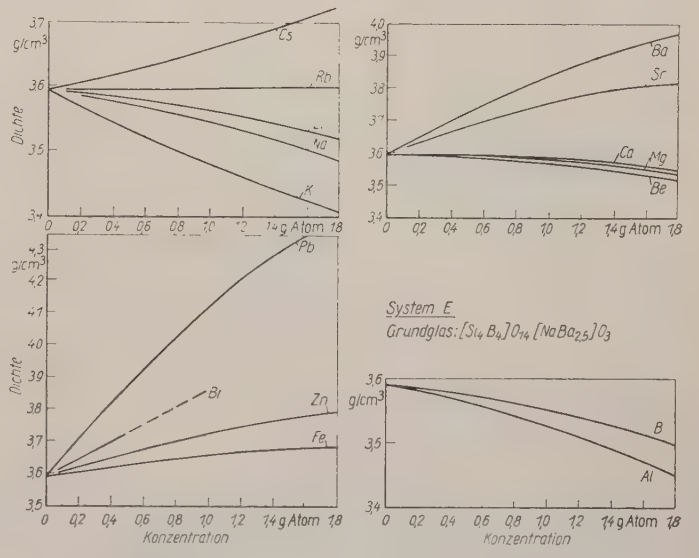
Aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial kann in bezug auf die Dichteänderung der Gläser bei Einbau von verschiedenartigen Ionen folgende prinzipielle Gesetzmäßigkeit erkannt werden:

1. Unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsgläser erhöht sich die Dichte mit zunehmender Ordnungszahl der eingebauten Ionen, jedoch so, daß innerhalb der Perioden gemäß dem Periodischen System eigenschaftsbedingte Schwankungen auftreten.

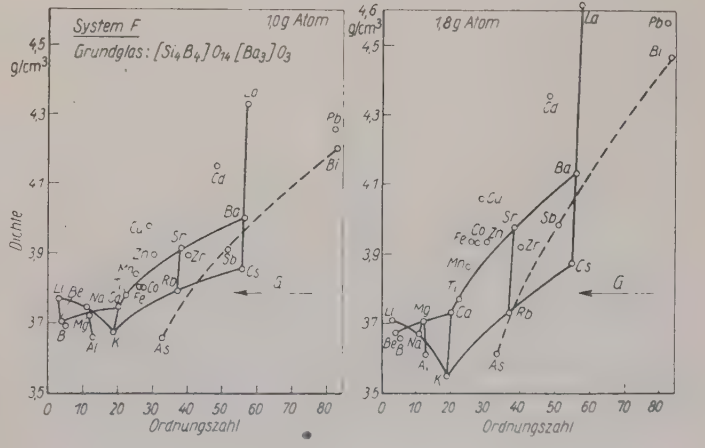
2. Ionen, die als *Nb*-Ionen fungieren, vermindern die Dichte der Ausgangsgläser.



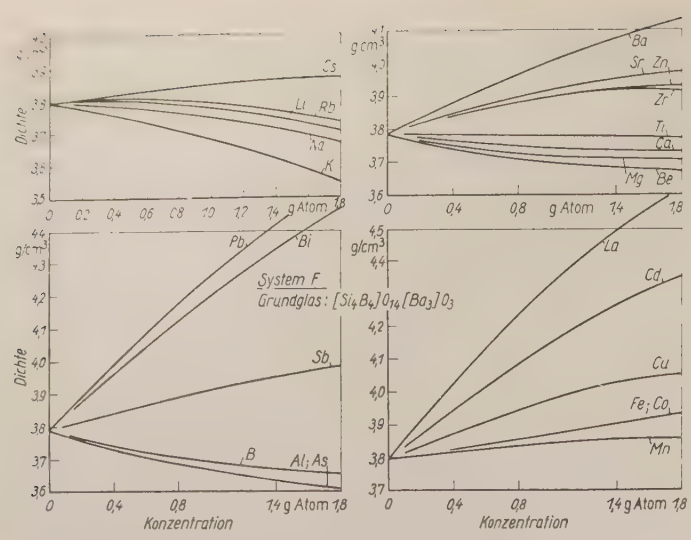
26. Dichte der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System D



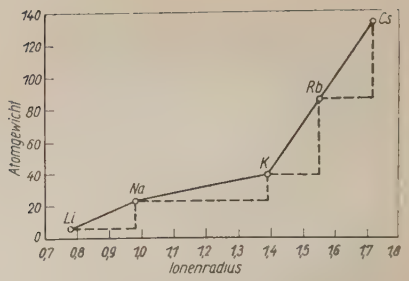
27. Dichte als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System E



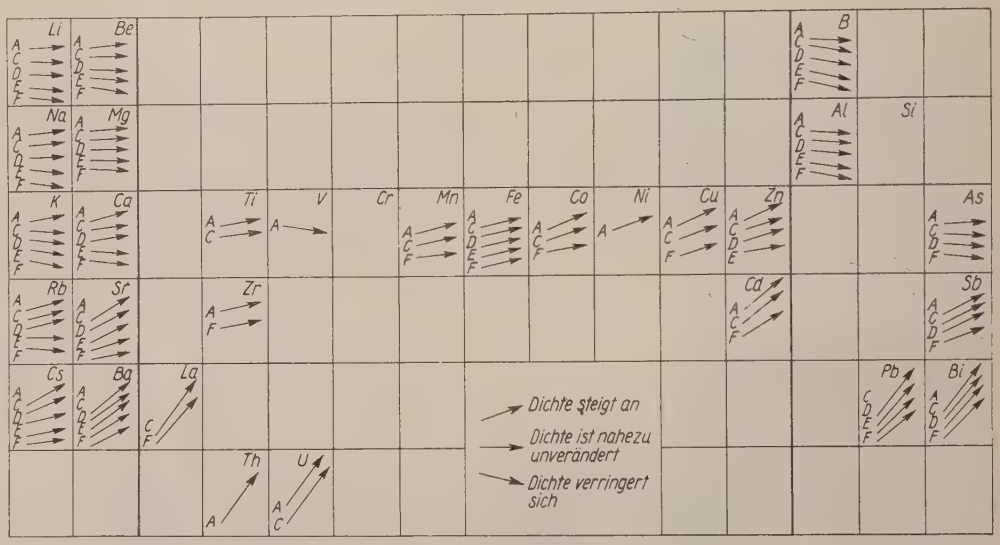
28. Dichte als Funktion der Ordnungszahl von Ionen gleicher Konzentration im System F



29. Dichte als Funktion der Konzentration zusätzlich eingebauter Ionen im System F



30. Beziehung zwischen den Atomgewichten und Ionenradien der Alkaliionen



31. Änderung der Dichte von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die Dichte des entsprechenden Grundglases. Die Neigung der Pfeile entspricht der Intensität der Dichteänderung

3. Ionen, die als *Nä*-Ionen fungieren, nehmen einen von dem jeweiligen Aufspaltungsgrad des Netzwerkes des Ausgangsglases abhängigen Einfluß auf die Dichteänderung. Die Größe der Dichteänderung und deren Richtung ist als Funktion der auftretenden Netzwerkaufweitung und der Ionenmasse der eingebauten Ionen aufzufassen.

Die Ausdehnung der Gläser

(mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient, gemessen nach der Lamellenmethode)

Für die praktische Anwendung der Gläser ist deren Ausdehnungsverhalten von großem Interesse. Die Wärmedehnung steht in einem gewissen Zusammenhang mit der Dichte der Körper insofern, als bei unterschiedlicher molekularer Packungsdichte die freie Weglänge der Teilchen, die für die Wärmebewegung zur Verfügung steht, sehr verschieden sein kann. Die Bewegungsfreiheit der Teilchen ist nicht nur eine Funktion der räumlichen Gegebenheiten im Strukturverband, sondern in weitaus größerem Maße abhängig von den gegebenen Kräfteverhältnissen. Die um ihre Ruhelage schwingenden Teilchen werden eine um so größere Amplitude haben können, je geringer die potentiellen Kräfte sind, die sie an diese Lage binden. Die Schwingung der Teilchen um ihre Ruhelage erfolgt nach dem Kraftgesetz nicht linear, sondern es vergrößert sich bei einer Annäherung an ein anderes Kraftzentrum die abstoßende Kraft stärker als bei zunehmender Entfernung die Anziehung wächst, was bedeutet, daß die Teilchen voneinander fort weiter ausschwingen als aufeinander zu. Der mittlere Abstand von der Ruhelage verschiebt sich demzufolge mit zunehmender Temperatur, was einer Arbeitsleistung gegen die Anziehungskraft gleichkommt und wodurch den Teilchen eine zusätzliche potentielle Energie zugefügt wird.

In Bild 32 bis 40 ist das Ausdehnungsverhalten der Gläser der verschiedenen Glassysteme als Funktion der Konzentration und der Ordnungszahlen der in diese Gläser eingebauten Ionen dargestellt, während Bild 41 eine Zusammenfassung der Ausdehnungsänderungen nach Art des Periodischen Systems für die einzelnen Grundglastypen gibt. Die Ausdehnungswerte konnten nicht für alle zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Gläser ermittelt werden, da ein Teil derselben unter den Untersuchungsbedingungen teilweise kristallisierte, wodurch das Meßergebnis fehlerhaft wird und eine sinnvolle Auswertung nicht mehr möglich ist.

Die Änderung der Ausdehnung in Abhängigkeit von der Konzentration der zusätzlich in die Grundgläser eingebauten Ionen ist in keinem Fall linear, sondern es ergeben sich mehr oder weniger gekrümmte Kurven, die im allgemeinen mit zunehmender Konzentration der eingebauten Ionen einen verminderten Steigungsgrad aufweisen. Ein qualitativer Vergleich zwischen den Ausdehnungsänderungen der einzelnen Grundglastypen in Abhängigkeit von der Konzentration der eingebauten Ionen läßt erkennen, daß prinzipiell in allen Fällen ähnliche Veränderungen in Erscheinung treten und daß auch hier analog den Dichteänderungen keine von der Grundglaszusammensetzung bestimmte, sprunghafte, in eine gegenteilige Eigenschaftsbildung umkehrbare Veränderung in Erscheinung tritt.

Diejenigen Diagramme, bei denen die Ausdehnungsveränderung als Funktion der Ordnungszahlen der eingebauten Ionen

aufgetragen ist, lassen im besonderen Maße deutlich erkennen, wie weitgehend sich bei den verschiedenen Grundglastypen die Ausdehnungsveränderungen einem bestimmten Prinzip zuordnen lassen. Die Ionen der ersten Hauptgruppe des Periodischen Systems, also die Alkalien, bewirken die intensivste Ausdehnungserhöhung der Gläser. Es zeigt sich aber, daß die Ausdehnung von Li^+ zum Cs^+ bei Einbau von K^+ einen Maximalwert erreicht, so daß die Ausdehnungsänderung der Gläser, hervorgerufen durch den Einbau von Li^+ und Na^+ oder Rb^+ und Cs^+ weitaus geringer ist. Bei der Betrachtung der Dichteänderungen machte sich gerade eine umgekehrte Erscheinung bemerkbar. Die Gläser mit K^+ zeigten ein Dichteminimum in der Reihe von Li^+ zum Cs^+. Das Ausdehnungsmaximum der Gläser mit K^+ ist wiederum auf eine Überlagerung mehrerer eigenschaftsbedingender Größen zurückzuführen. Das Dichteminimum der K-Gläser konnte als Funktion der sich überschneidenden Netzwerkaufweitung durch Zunahme der Ionen-Volumina der Alkalien und der steigenden Ionenmasse von Li^+ zum Cs^+ erklärt werden. Wie aus Bild 42 hervorgeht, läßt die zwischen der Feldstärke und dem Ionenradius der Alkalien bestehende Beziehung erkennen, daß sich vom Li^+ zum Na^+ und K^+ der Ionenradius in weitaus geringerem Maße vergrößert als die Feldstärke abnimmt. Vom K^+ zum Rb^+ und Cs^+ zeigen sich die Verhältnisse umgekehrt, was nach der zwischen r und P/r^2 bestehenden Beziehung zu erwarten ist.

Eine Verminderung der Feldstärke der zusätzlich in ein Glas eingebauten Ionen wie im Falle von Li^+ zum K^+ wird zweifellos neben der Brückensprengung zu einer zunehmend lockeren Bindung führen, wobei die Aufweitungen des Netzwerkes durch die sich vergrößernden Ionenradien untergeordnet bleiben. Vom K^+ zum Rb^+ und Cs^+ wird die netzwerkaufweitende Wirkung der Ionen in Verbindung mit dem steigenden Koordinationsbestreben den überwiegenden Einfluß gewinnen.

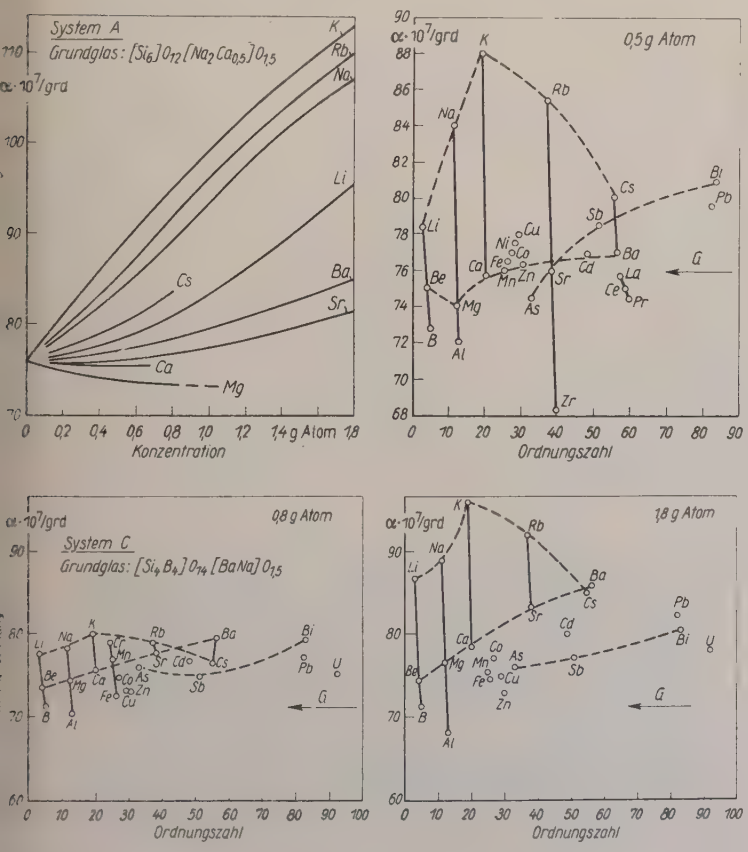
Es ist bekannt, daß mit zunehmender Netzwerkaufspaltung eines Glases dessen Ausdehnung im allgemeinen ansteigt. Baut man in ein Glas mit schon weitgehend aufgespaltenem Netzwerk zusätzlich netzwerkändernde Ionen ein, so ist deren Wirkung auf die Ausdehnungsänderung weitaus geringer, als wenn man das gleiche Ion in der gleichen Konzentration in ein Glas mit geringerer Netzwerkaufspaltung einbaut (s. Bild 41). Die mittlere freie Weglänge der einer thermischen Oszillation zugänglichen Teilchen steigt in dem Maße, wie sich deren Bindungsintensität vermindert. Die größte bindungsmäßige Stabilität besitzt ein unaufgespaltenes Glasnetzwerk (die Ausdehnung von Quarzglas ist extrem klein). Mit zunehmender Netzwerkaufspaltung vermindert sich die Stabilität des Netzwerkes und die Ausdehnung steigt. Der nach außen wirksamen thermischen Expansion steht insofern die zunehmend geringere Packungsdichte bei einer zunehmenden Netzwerkaufspaltung des Glases entgegen, als eine Wärmebewegung der Teilchen im aufgelockerten Strukturverband möglich wird, ohne dabei den zur Verfügung stehenden Raum wesentlich sprengen zu müssen. Die Intensität der Ionenbindung erhöht sich mit der Feldstärke der Komponenten. In weitaus größerem Maße als durch Verringerung der Ionenradien steigt die Feldstärke mit zunehmender Wertigkeit der Ionen an. Wie aus Bild 32, 33, 35, 37 und 39 ersichtlich ist, verringert sich die Ausdehnung der Gläser entsprechend der Stellung der ins Glas eingebauten Ionen im Periodischen System innerhalb der Perioden z. B. vom Li^+ über Be^{2+} zum B^{3+} oder vom Na^+ über Mg^{2+} zum Al^{3+} usw.

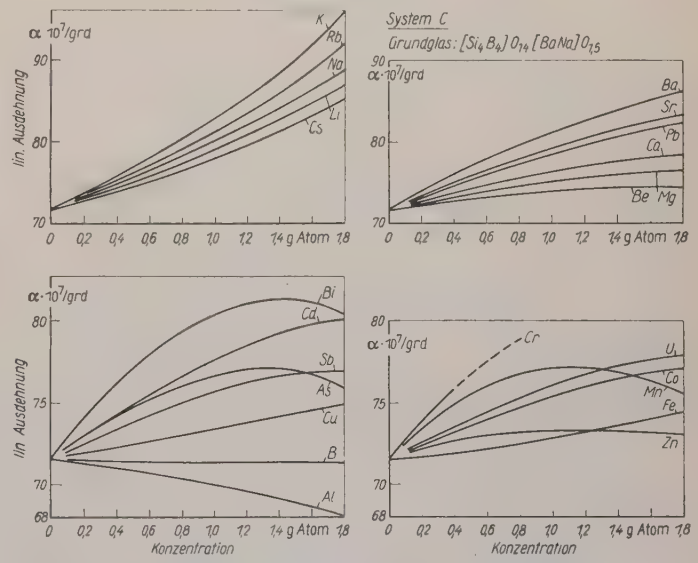
Allgemein bewirken alle netzwerkändernden Ionen eine Ausdehnungserhöhung gemessen am jeweiligen Grundglas, während alle netzwerkbildenden Ionen, oder solche, die netzwerkstabilisierend wirken, eine Verminderung der Ausdehnung hervorrufen. Die Übersichtstabelle Bild 41 läßt dieses gut erkennen. Wie bereits erwähnt, verringert sich der ausdehnungsändernde Einfluß der Ionen mit zunehmendem Grad der Netzwerkaufspaltung des Grundglases. Die Ausdehnungserhöhung durch *Nä*-Ionen, gemessen am jeweiligen Grundglas, wird geringer mit zunehmender Netzwerkaufspaltung. Netzwerkbildende oder netzwerkstabilisierende Ionen, die generell eine Ausdehnungsverminderung bewirken, besitzen eine stärker ausdehnungsvermindernde Wirkung, wenn sie in Grundgläser intensiver Netzwerkaufspaltung eingebaut werden.

Interessant ist das Verhalten von As^{5+}, Sb^{5+} und Bi^{5+}. Alle drei Ionenarten bewirken im Bereich relativ geringfügiger Netzwerkaufspaltung der Grundgläser eine Ausdehnungserhöhung. As^{5+} und Sb^{5+} zeigen mit zunehmender Netzwerkaufspaltung der Grundgläser die Tendenz zu einer Ausdehnungsverminderung, was sich beim As^{5+} ausgeprägter als beim Sb^{5+} zeigt. Hieraus ist ersichtlich, daß die Neigung bestimmter Ionen als Netzwerkstabilisatoren oder Netzwerkbildner zu fungieren, weitgehend von dem Kräfteverhältnis im Grundglas abhängig ist.

Die Zähigkeitstemperaturen der Gläser

Die Definition des Begriffes wurde bereits in Teil I gegeben. Die Zähigkeitstemperatur gibt danach diejenige Temperatur in °C





32. Ausdehnung der Gläser als Funktion der Konzentration und Ordnungszahlen der zusätzlich eingebauten Ionen im System A

33. Ausdehnung der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleichen Konzentrationen im System C

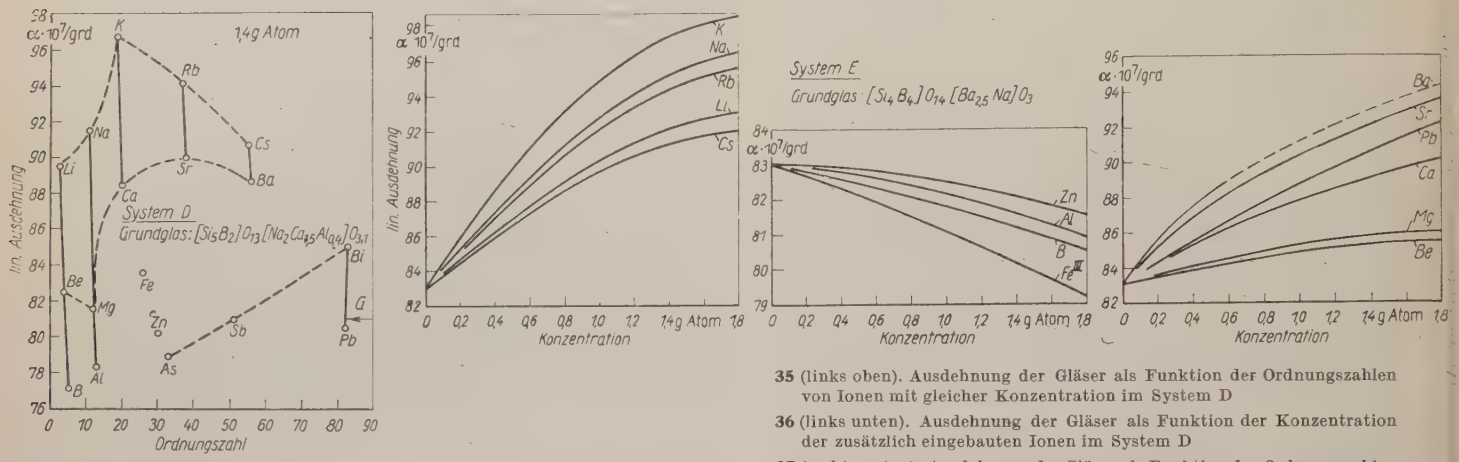
34. Ausdehnung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System C

an, bei der alle untersuchten Gläser die gleiche Viskostität aufweisen. Aus Bild 13 bis 49 ist zu erkennen, welchen Einfluß die in die entsprechenden Grundgläser zusätzlich eingebauten Ionen auf die Zähigkeitstemperaturänderung der Gläser ausüben. Eine Analyse des Zähigkeitsverhaltens der Gläser vom Gesichtspunkt der chemischen Funktionspotentiale ist außerordentlich schwierig, und es ist kaum möglich, zu einem einheitlichen Standpunkt zu gelangen.

Das Verhalten des Glases in Hinblick auf seine Viskosität ist das einer Flüssigkeit. Sind doch Gläser selbst im Bereich der Raumtemperatur nicht nur einer elastischen Deformation und Relaxation zugänglich, sondern bei Einbeziehung eines entsprechenden Zeitfaktors einer irreversiblen Verformung. Diese Verformbarkeit nach Art eines Fließvorganges nimmt in ihrer Intensität mit steigender Temperatur stark zu. Im Gegensatz zum Kristall oder einem kristallinen Körper, bei dem die Anzahl der unterschiedlichen Teilchen durch die Art der chemischen Verbindung festgelegt ist, zeigt sich beim Glas eine entsprechende Unbestimmtheit, sowohl in Hinblick auf die Art als auch die Konzentration der Komponenten.

Während bei einem idealen Kristall eine irreversible Deformation im allgemeinen erst bei Erreichung der Schmelztemperatur in Erscheinung tritt, zeigt das Glas keinen ausgeprägten Erweichungspunkt, sondern einen kontinuierlichen Erweichungsverlauf, der im Bereich des Transformationspunktes im Höchstfall eine geringfügige Diskontinuität als Funktion der Temperatur aufweist. Eine strukturelle Deformationstheorie, die die wesentlichen Vorgänge vom quantenmechanischen und thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, findet sich in zusammengefaßter Form in der einschlägigen Fachliteratur [11] [12].

Einige wesentliche Überlegungen müssen jedoch zum Verständnis des Zähigkeitsverhaltens der Gläser auch in diesem Rahmen angestellt werden. Jedes Ion oder jede Struktureinheit in Form bestimmter Aggregate im Glas stellt einen Planckschen Oszillator dar, dessen kinetische Energieänderung nicht kontinuierlich, sondern in Quantensprüngen erfolgt. Die Gesamtenergie der Oszillation setzt sich zusammen aus der Summe der elektrostatischen Potentiale und der kinetischen Energie der oszillierenden Masse. Mit steigender Wärmeeinwirkung vergrößert sich die Amplitude der Teilchen. Die Schwingung erfolgt jeweils im Bereich zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtslagen. Ist die Oszillationsenergie des Teilchens größer geworden als die Bindeenergie oder größer als den zwischenatomaren Abständen entspricht, so wird das Teilchen den Potentialwall seiner Gleichgewichtslage verlassen und somit in einen thermisch aktiven Zustand eintreten. In diesem Fall kann es einen anderen freien Platz im Strukturverband einnehmen oder aber seine Energie durch Stoß auf ein anderes Teilchen übertragen.

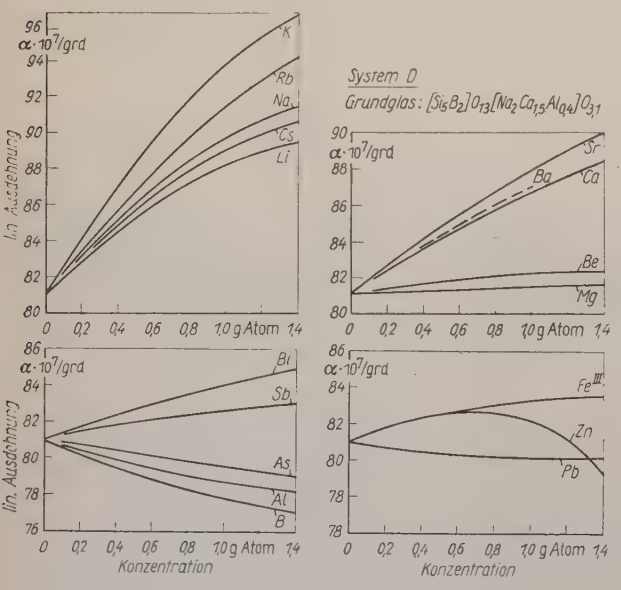


35 (links oben). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System D

36 (links unten). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System D

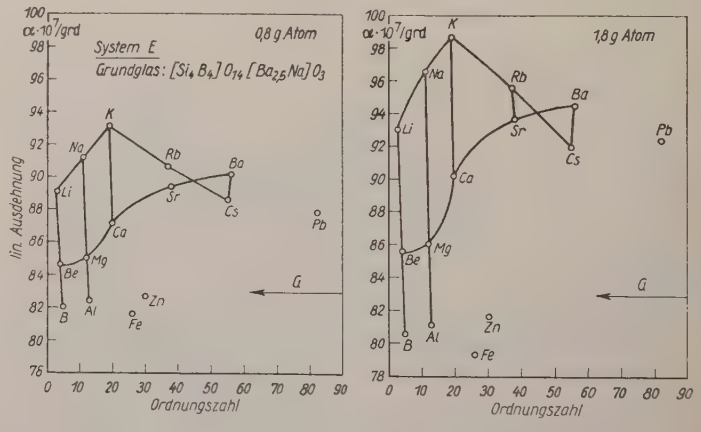
37 (rechts unten). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen von Ionen mit gleicher Konzentration im System E

38 (rechts oben). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System E



39 (Seite 19 links oben). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Ordnungszahl von Ionen mit gleicher Konzentration im System F

40 (Seite 19 rechts oben). Ausdehnung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System F



Handelt es sich hierbei um einen definierten Kristall, so bricht bei Erreichen dieses Energiezustandes die bisherige Ordnung, also das Kristallgitter, zusammen. Bei einem Glas befinden sich im Gegensatz hierzu die verschiedenen Teilchen in unterschiedlichen Energiezuständen, so daß im Bereich einer bestimmten Temperatur nur jeweils eine bestimmte Anzahl von Teilchen thermisch aktiviert ist, was einer bestimmten plastischen Deformierbarkeit, also einer bestimmten Viskosität entspricht. Die auch bei hohen Temperaturen noch vorhandenen Wechselwirkungskräfte sind jedoch bestrebt, einen gewissen Ordnungszustand aufrechtzuerhalten. Die Größe des Ordnungszustandes entspricht im Bereich hoher Temperaturen, also im Bereich

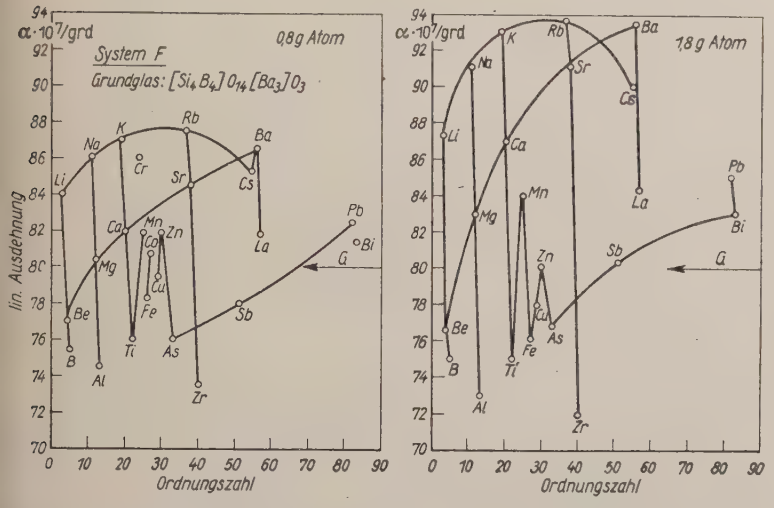
niedriger Viskosität, lediglich einer Nahordnung, was diesen Zustand prinzipiell vom gasförmigen Zustand unterscheidet. Der Nahordnungszustand beim Glas kann alle Stufen der Aggregation bis zum Stadium der Mikrokristallisation in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit durchlaufen.

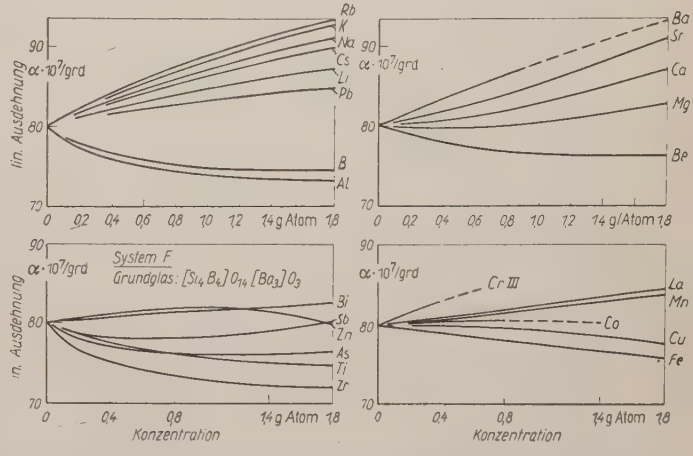
Es ist bekannt, daß die Relaxationszeiten bei Gläsern sehr groß sind, so daß eine von außen auf das System einwirkende Kraft erst nach relativ langen Zeiten zu einer Verformung führt. Diese großen Relaxationszeiten sind für den glasigen Zustand bezeichnend, denn nur hierdurch ist es möglich, daß der metastabile Zustand, in dem sich das Glas befindet, aufrecht erhalten werden kann und eine Kristallisation nur sehr schwer und dann nur unter besonderen Bedingungen zustande kommt. Die viskose Formveränderung, die bei einer hohen Relaxationszeit als „Kriechen" bezeichnet wird, ist verbunden mit einer ständigen Strukturveränderung, also mit einem ständigen Platzwechsel und Transporterscheinungen im Bereich der Strukturkomponenten. Die hierbei aufgerissenen Bindungen werden jeweils in anderer Weise wieder geschlossen.

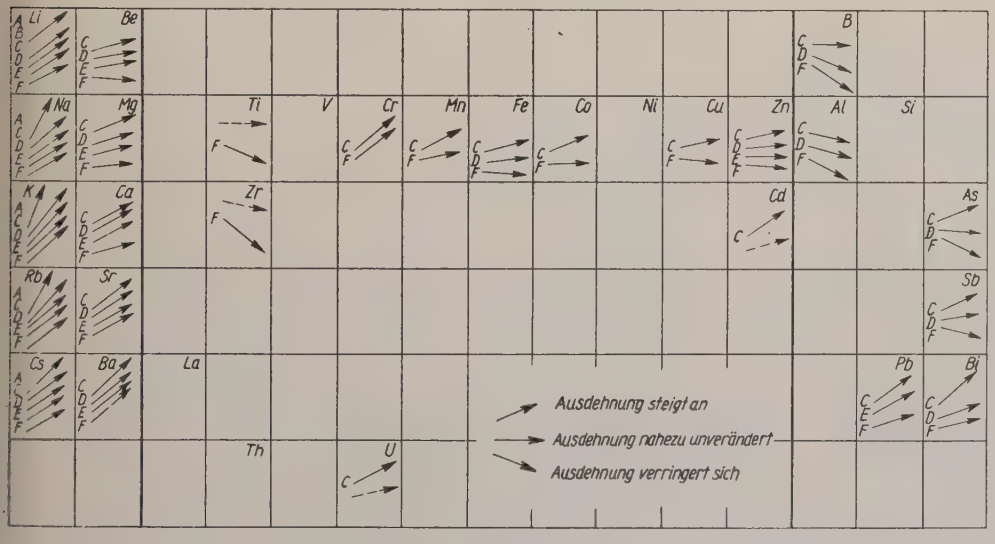
Bindung und dem bereits vorgegebenen Strukturmechanismus im Ausgangsglas von ausschlaggebender Bedeutung. Bei einer Einlagerung von Ionen sehr kleiner Radien in ein aus großen Ionen bestehendes Netzwerk werden die zwischenatomaren Abstände sehr klein sein, was gewöhnlich eine zusätzliche Erhöhung der Bindefestigkeit mit sich bringt. Hierdurch ist jedoch die Beweglichkeit dieser sehr kleinen Ionen innerhalb des Verbandes nicht gemindert.

Die Ergebnisse der Zähigkeitsmessungen an den Gläsern der verschiedenen Glassysteme wurden wiederum als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen und als Funktion der Ordnungszahl bei konstanter Konzentration betrachtet. Die entsprechenden diagrammatischen Darstellungen finden sich in Bild 43 bis 49.

Es ist zu erkennen, daß prinzipiell die Änderungen der Zähigkeitstemperaturen der Gläser durch Einbau der verschiedenen Ionen bei allen Grundglassystemen ähnlich sind. Die Zähigkeitstemperaturänderung in Abhängigkeit von der Konzentration der Ionen verläuft in keinem Fall linear. Sie wird im all-

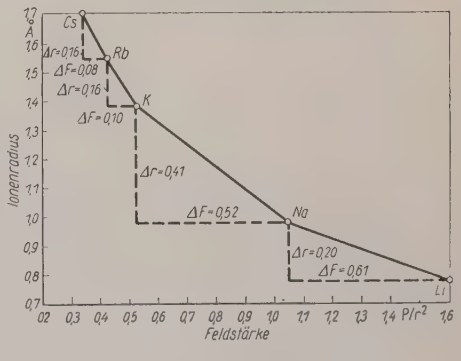






41 (links). Änderung der linearen Ausdehnung von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die lineare Ausdehnung der Grundgläser. Die Neigung der Pfeile entspricht der Größe der Ausdehnungsänderung

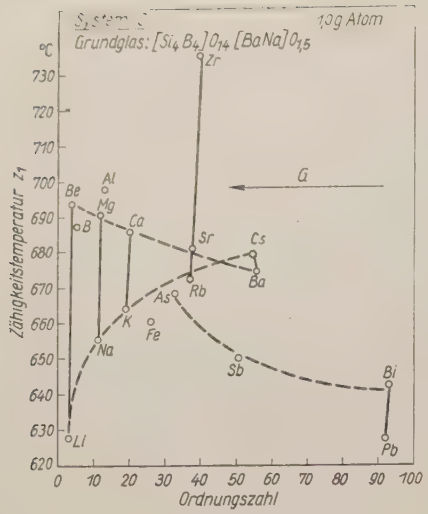
42 (rechts unten). Beziehung zwischen Feldstärke und Ionenradius der Alkaliionen



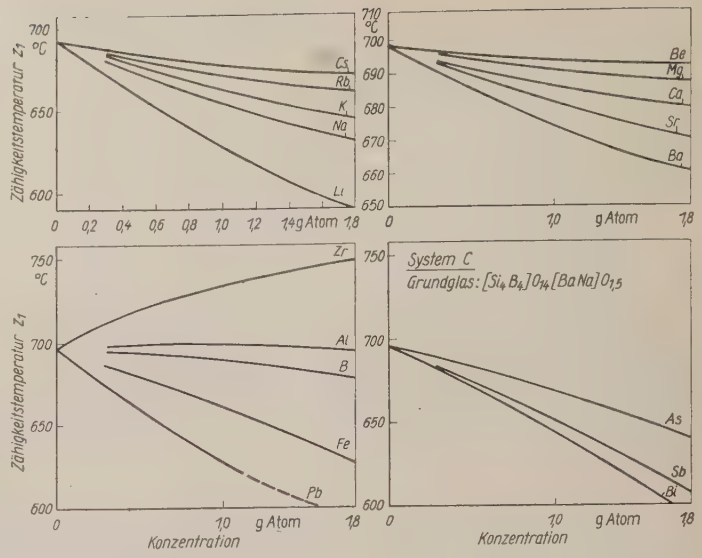
Der Einbau von verschiedenen Ionen in ein bestimmtes Grundglas bedingt eine nicht unwesentliche Veränderung der Zähigkeitstemperatur. Wie aus den vorangestellten Überlegungen ersichtlich ist, führt eine Verfestigung der Struktur zur Erhöhung der Zähigkeitstemperatur, im umgekehrten Falle zu einer Erniedrigung. Wirken die eingebauten Ionen netzwerkstabilisierend oder unter gegebenen Bedingungen netzwerkbildend, so wird eine irreversible Verformung im gleichen Ausmaße erst bei einer höheren Temperatur feststellbar sein, als wenn die eingebauten Ionen eine verstärkte Labilität des Netzwerkes hervorrufen. Es sind deshalb zweifellos die chemischen Funktionspotentiale der eingebauten Ionen neben der Art der gemeinen mit zunehmender Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen geringer.

In Abhängigkeit von der Ordnungszahl ergibt sich auch hier wieder eine nicht zu verkennende Periodizität. Der größte Teil der in die Gläser eingebauten Ionen ruft eine Zähigkeitstemperaturminderung gegenüber dem Grundglas hervor. Innerhalb der Perioden des Periodischen Systems erhöht sich der Wert der Zähigkeitstemperatur mit zunehmender Ionenladung. Innerhalb der Gruppen zeigt sich bei den Alkalien vom Li^+ zum Cs^+ eine Erhöhung der Zähigkeitstemperatur, während bei den Erdalkalien eine gegenteilige Wirkung festzustellen ist.

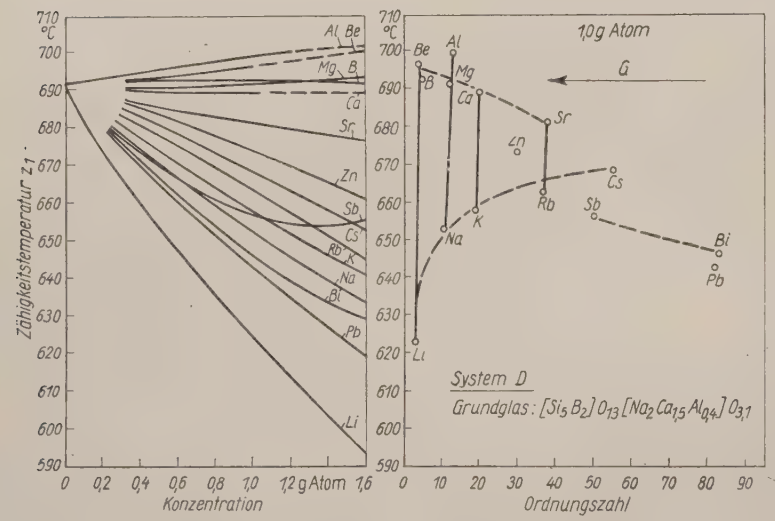
Eine Messung der Zähigkeitstemperaturen bei den Gläsern der



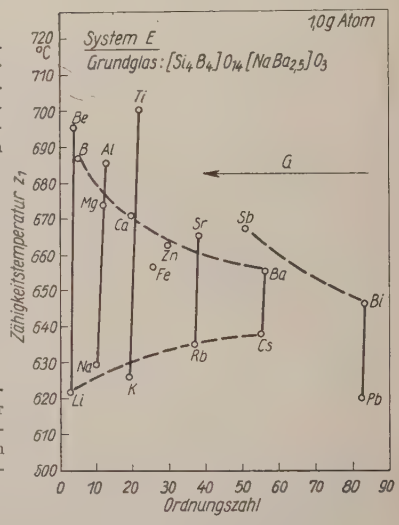
43 (links). Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Ordnungszahlen der Ionen mit gleicher Konzentration im System C



44 (rechts). Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen



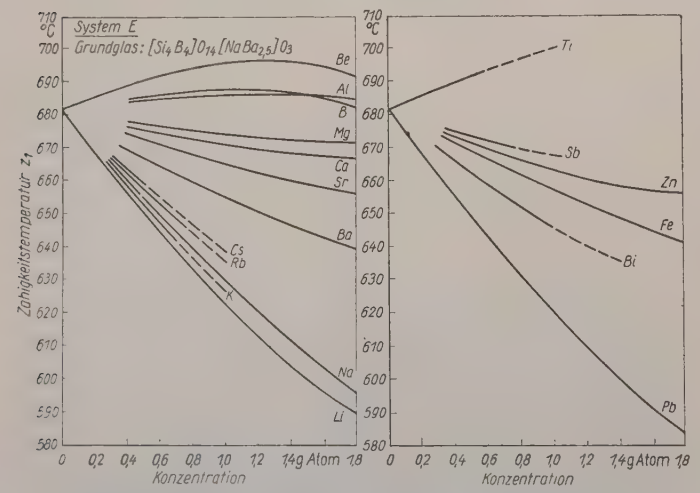
45 (links). Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Konzentration und Ordnungszahl der zusätzlich eingebauten Ionen im System D



46 (rechts). Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Ordnungszahl der Ionen mit gleicher Konzentration im System E

Systeme A und B war nur bei sehr wenigen Gläsern exakt möglich, da deren Kristallisationsgeschwindigkeit relativ groß ist. Die wenigen Meßergebnisse lassen jedoch analoge Zähigkeitstemperaturänderungen erkennen, wie sie bei den Systemen C bis F festgestellt wurden. Auf eine diagrammatische Darstellung soll deshalb verzichtet werden.

Bild 51 umfaßt eine Aufstellung der Änderungen der Zähigkeitstemperaturen der Gläser bei Einbau unterschiedlicher Ionen nach der Art des Periodischen Systems. Die unterschiedliche Neigung der hier eingezeichneten Pfeile zeigt die Intensität der Zähigkeitstemperaturänderung, bezogen auf die jeweiligen



47. Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System E

Grundgläser, an. Die Alkalien bewirken in jedem Fall die größtmögliche Zähigkeitstemperaturerniedrigung, wobei Li^+ den stärksten Effekt bringt. Mit zunehmender Netzwerkaufspaltung der Grundgläser, also vom System A nach F, erhöht sich die Wirkung, die gleiche Ionen in der gleichen Konzentration hinsichtlich der Zähigkeitstemperaturerniedrigung ausüben. Bei den Erdalkalien vom Be^{2+} zum Ba^{2+} zeigt Ba^{2+} die größte Wirkung. Das B^{3+}, das als Netzwerkbildner fungieren kann, zeigt bei Einbau in Gläser mit zunehmender Netzwerkaufspaltung eine Tendenz zur Zähigkeitstemperaturerhöhung. Die Ionen Ti^{4+}, Cr^{3+}, B^{3+} und Al^{3+} zeigen ebenfalls diese Wirkung. In der Reihe As^{5+}, Sb^{5+} und Bi^{5+} nimmt die Zähigkeitstemperaturverminderung in Richtung zum Bi^{5+} zu. Eine sehr starke Zähigkeitsverminderung bewirken die Ionen Pb^{2+} und Fe^{3+}.

In Bild 50 sind die Zähigkeitstemperaturen der Gläser des Systems F als Funktion der Feldstärke (P/r^2) der eingebauten Ionen dargestellt. Wie bereits erwähnt, steht die unterschiedliche Bindefestigkeit der Ionen und die Stabilität der verschiedenen Glassysteme mit deren viskosem Verhalten in einem unmittelbaren Zusammenhang. Aus Bild 50 ist zu erkennen, daß eine deutliche Erhöhung der Zähigkeitstemperatur der Gläser mit zunehmender Feldstärke der Ionen zu verzeichnen ist.

Eine Ausnahme bereiten die Alkalimetalle. Infolge ihrer geringen Ladung und der kleinen Ionenradien lassen sich, wie bereits bei der Betrachtung der übrigen physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Gläser festgestellt werden konnte, besonders stark ausgeprägte Wirkungen erkennen. Bezüglich der Wirkung auf die Zähigkeit der Gläser kann die große Beweglichkeit der Li^+-Ionen im Glasgefüge, die in Richtung zum Cs^+ abnimmt, trotz der sich in dieser Richtung vermindernden Feldstärke als wirksam angesehen werden.

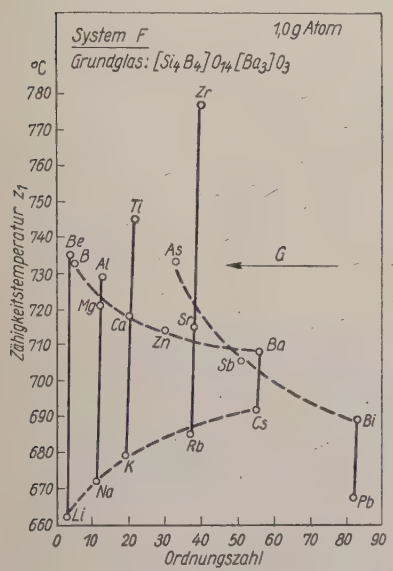
Die Lichtbrechung der Gläser

In der vorliegenden Arbeit soll von den optischen Eigenschaften der Gläser lediglich die Lichtbrechung in Abhängigkeit von

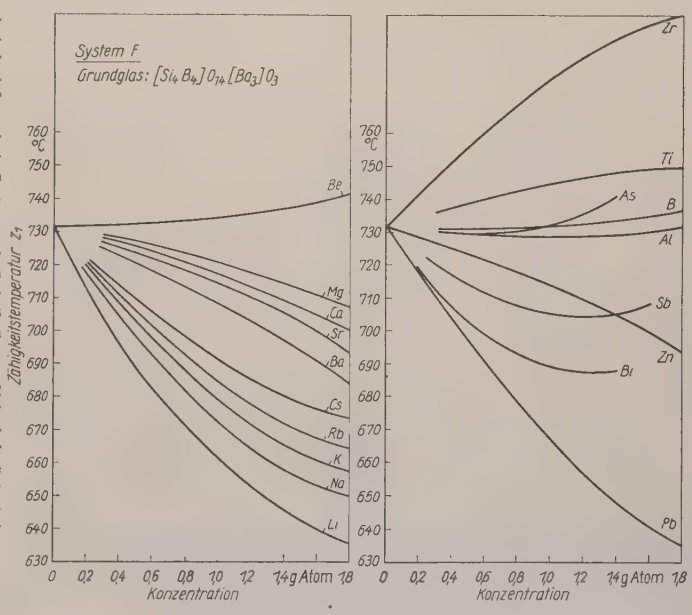
deren Zusammensetzung betrachtet werden. Lichtdispersionsmessungen führten im allgemeinen nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen, da die optische Homogenität der Gläser unter den Versuchsbedingungen nicht den Grad erreicht hatte, der für eine einwandfreie ν-Messung erforderlich war. Für einige Gläser konnten auch die Lichtbrechungswerte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, so daß in den vorliegenden Diagrammen die entsprechenden Meßwerte fehlen. Um die notwendige optische Homogenität zu erlangen, hätte die Schmelzdauer und Schmelztemperatur vergrößert und erhöht werden müssen — vor allem bei Gläsern mit hoher Zähigkeit —, wodurch jedoch eine Veränderung in der Zusammensetzung infolge einer erhöhten Verdampfung einiger Glaskomponenten entstanden wäre. Die vorliegenden Lichtbrechungsmessungen geben jedoch einen guten Überblick über die Lichtbrechungsänderungen der Gläser der verschiedenen Grundglastypen in Abhängigkeit von der Konzentration und Art der zusätzlich eingebauten Ionen.

Die Lichtbrechung eines optischen Mediums erhöht sich mit zunehmender Packungsdichte und mit zunehmender Masse und Ladung der Komponenten. Die Packungsdichte ist abhängig von der Art und Intensität der Bindung und die Masse und Ladung sind funktionelle Größen der beteiligten Atome bzw. Ionen. Es kann demzufolge erwartet werden, daß die Lichtbrechungsänderung, die durch Einbau ein und demselben Ions in Grundgläsern unterschiedlicher Netzwerkaufspaltung hervorgerufen wird, sich mit zunehmender Netzwerkaufspaltung verringert, was in einem engen Zsuammenhang mit den Dichteänderungen der Gläser steht. In Bild 52 bis 59 ist die Lichtbrechung einmal als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen in die verschiedenen Grundgläser dargestellt und zum anderen als Funktion der Ordnungszahlen der betreffenden Ionen bei einer konstanten Konzentration. Die Kurven der Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen zeigen, wie zu erwarten, keinen linearen Verlauf, sondern es vermindert sich im allgemeinen die Lichtbrechungsänderung mit zunehmender Konzentration der entsprechenden Ionen. Die diagrammatischen Darstellungen der Lichtbrechung als Funktion der Ordnungszahlen lassen erkennen, daß die Lichtbrechung der Gläser mit zunehmender Ordnungszahl der Ionen im allgemeinen ansteigt. Innerhalb der Perioden gemäß dem Periodischen System zeigt sich ebenfalls eine starke Erhöhung der Lichtbrechung. Eine Ausnahme bilden die jeweils leichtesten Ionen der ersten, zweiten und dritten Hauptgruppe des Periodischen Systems. Mit Ausnahme der Alkalien steigt die Lichtbrechung innerhalb der Gruppen stark an. Die Alkalien zeigen eine analoge Wirkung wie sie bei der Betrachtung der Dichten der Gläser festgestellt werden konnte. Gläser mit K^+-Ionen bewirken in der Gruppe vom Li^+ zum Cs^+ die niedrigsten Lichtbrechungswerte. Mit zunehmender Netzwerkaufspaltung der Grundgläser tritt diese Eigenart deutlicher hervor. Die Gründe für dieses Verhalten der Alkalien sind aus Bild 30 zu entnehmen und stehen in enger Beziehung zu der entsprechenden Dichteänderung der Gläser.

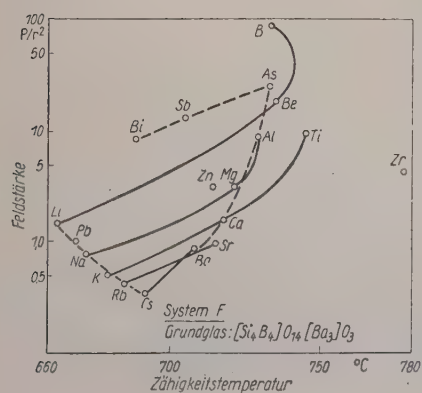
In Bild 60 ist wiederum eine Übersicht gemäß der Anordnung der Ionen im Periodischen System über die Lichtbrechungsänderungen der Gläser durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die Lichtbrechung der entsprechenden Grundgläser, gegeben. Auch hieraus läßt sich unschwer erkennen, daß generell Ionen mit einer hohen Ordnungszahl, also hohem Atomgewicht, die größten Lichtbrechungsänderungen im Glas hervorrufen. Die Intensität der Lichtbrechungsänderung vermindert sich mit zunehmender Aufspaltung des Netzwerkes des Grundglases. Bei den Alkalien mit Ausnahme von Li^+ geht die Lichtbrechungserhöhung bei Gläsern mit geringfügiger Hetzwerkaufspaltung in eine Lichtbrechungserniedrigung bei starker Netzwerkaufspaltung des Grundglases über. Die Ionen Be^{2+}, B^{3+} und Al^{3+} bewirken in jedem Fall eine Lichtbrechungsverminderung. Ein Vergleich der Bilder 31 und 60, also der Dichte- und Lichtbrechungsänderungen der Gläser in



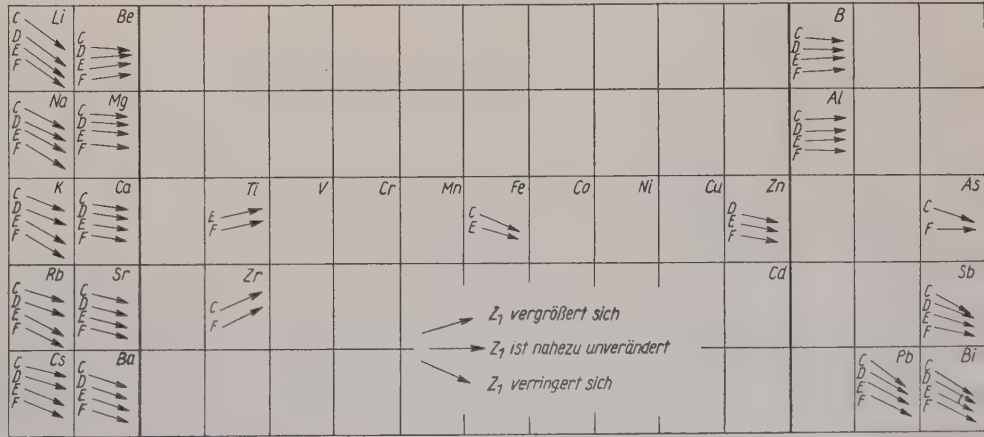
48 (links). Zähigkeitstemperatur der Gläser als Funktion der Ordnungszahl der Ionen mit gleicher Konzentration im System F



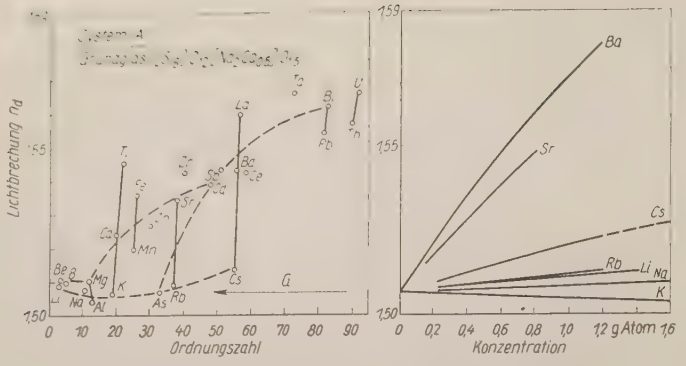
49 (rechts). Zähigkeitstemperatur von Gläsern als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System F



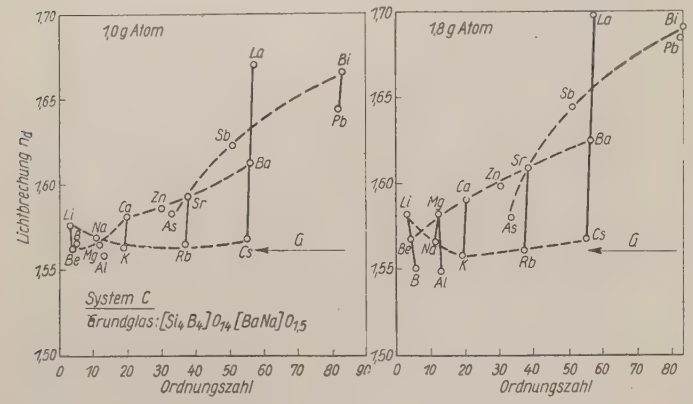
50 (links unten). Zähigkeitstemperatur von Gläsern als Funktion der Feldstärken von Ionen mit einer Konzentration von 1 g Atom im System F



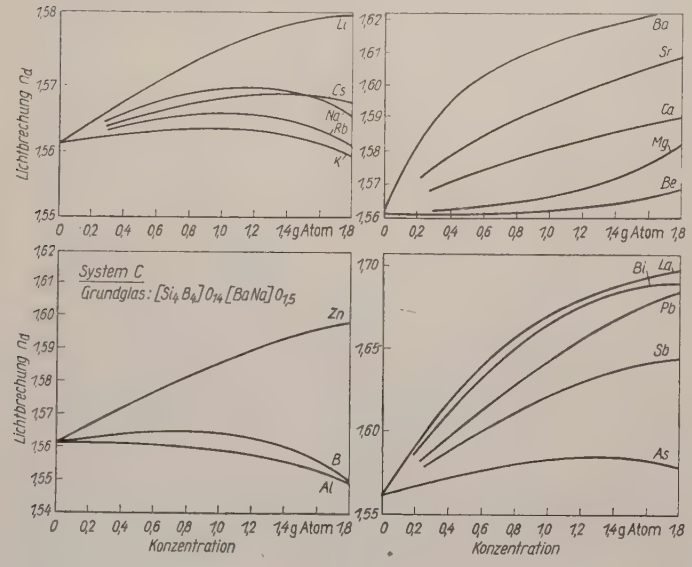
51 (rechts unten). Änderung der Zähigkeitstemperatur von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die Zähigkeitstemperatur der entsprechenden Grundgläser. Die Neigung der Pfeile entspricht der Größe der Zähigkeitstemperaturänderung

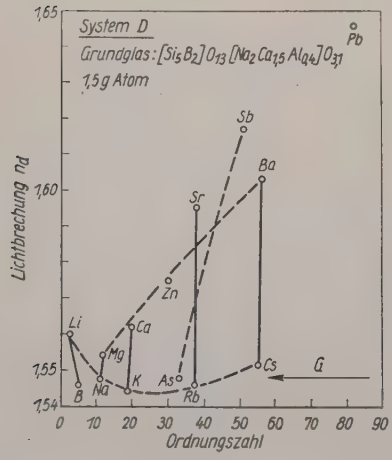


52. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Ordnungszahl und Konzentration von zusätzlich eingebauten Ionen im System A



53. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Ordnungszahl von Ionen mit gleicher Konzentration im System C





54 (oben). Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen

55. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Ordnungszahl im System D

56. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System D

Abhängigkeit von der Art der in das Grundglas eingebauten Ionen, läßt eine prinzipielle Übereinstimmung dieser Eigenschaftsänderungen erkennen.

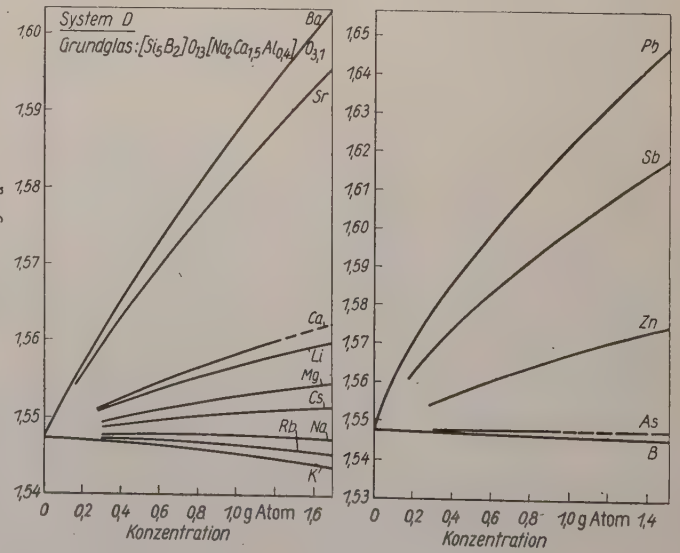
Zusammenfassende Übersicht und praktische Anwendung

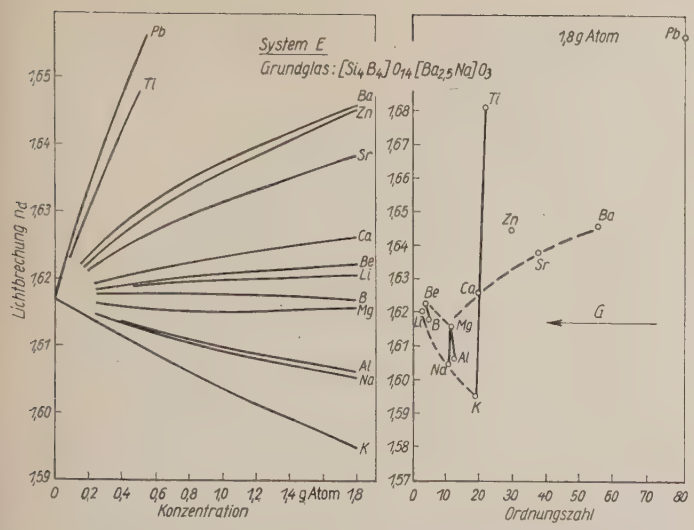
Die vorliegende Arbeit soll, wie bereits betont, in erster Linie dazu dienen, eine praktische Hilfestellung zu leisten, indem sie es ermöglicht, Eigenschaftskorrekturen an vorhandenen Gläsern vorzunehmen und die Entwicklungsarbeit bei der Suche nach Gläsern bestimmter Eigenschaftskombinationen von einer weitgehend empirischen Arbeitsmethode zu lösen.

Es konnte gezeigt werden, daß unter bestimmten Voraussetzungen die Eigenschaftsänderungen der Gläser nach Einbau der unterschiedlichen Ionen nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten verlaufen und daß es möglich ist, diese gesetzmäßigen Eigenschaftsänderungen auf ein Zusammenwirken der unterschiedlichen chemischen Funktionspotentiale der Komponenten zurückzuführen. Die diagrammatische Darstellung der Eigenschaftsänderungen der Gläser als Funktion der Konzentration der in bestimmte Grundgläser eingebauten Ionen lassen nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Änderung der Eigenschaften erkennen. Es konnte weiterhin der eigenschaftsbestimmende Einfluß der Intensität der Netzwerkaufspaltung dargelegt und mit Hilfe der potentiellen Vernetzungszahl ein Maß für den funktionellen Zustand der Ausgangsgläser gefunden werden.

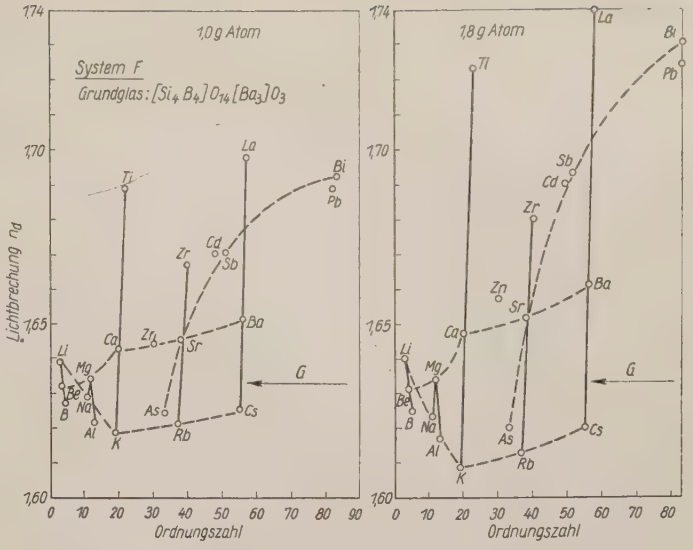
Bild 61 soll in Form einer Übersichtstafel einen generellen Überblick über die Eigenschaftsänderungen der Gläser nach Einbau unterschiedlicher Ionen geben. Die Aufstellung entspricht der langperiodischen Form des Periodischen Systems. Die Eigenschaftsänderungen, die ein Ion hervorruft, sind wiederum in Form von Pfeilen dargestellt, die als Eigenschaftsvektoren aufzufassen sind. Den unterschiedlichen physikalischen Größen der Gläser sind jeweils zwei Eigenschaftsvektoren zugeordnet, die der Eigenschaftsänderung bei niedrigen und hohen potentiellen Vernetzungszahlen entsprechen. Es hat sich besonders bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Gläser gezeigt, daß eine nahezu sprunghafte Eigenschaftsänderung bei Überschreiten bestimmter Werte der potentiellen Vernetzungszahlen zu verzeichnen ist. Dieser Übergang ist jedoch auch hier von kontinuierlicher Art, wie die Bilder 15 und 17 zeigen, jedoch an ein sehr kleines Intervall im Bereich der potentiellen Vernetzungszahlen gebunden. Bei den anderen untersuchten Eigenschaften der Gläser zeigen sich teilweise ebenfalls entgegengesetzte Eigenschaftsänderungen, wenn der Einbau ein und desselben Ions in Grundgläser sehr unterschiedlicher Vernetzungszahlen erfolgt. Wie jedoch aus den Übersichtstafeln in Bild 31, 41, 51 und 60 zu erkennen ist, erfolgt der Übergang sehr allmählich und das Intervall der potentiellen Vernetzungszahl ist relativ groß.

Die Übersichtstafel in Bild 61 ermöglicht es, die verschiedenen Eigenschaftsänderungen, die durch Einbau ein und desselben Ions hervorgerufen werden, miteinander vergleichen zu können. Die Dichteänderung erfolgt in der gleichen Richtung wie sich die Lichtbrechung verändert. Ebenso besteht zwischen der Zähigkeitstemperaturänderung und der Ausdehnungsänderung eine allerdings umgekehrte Beziehung, was besonders bei den

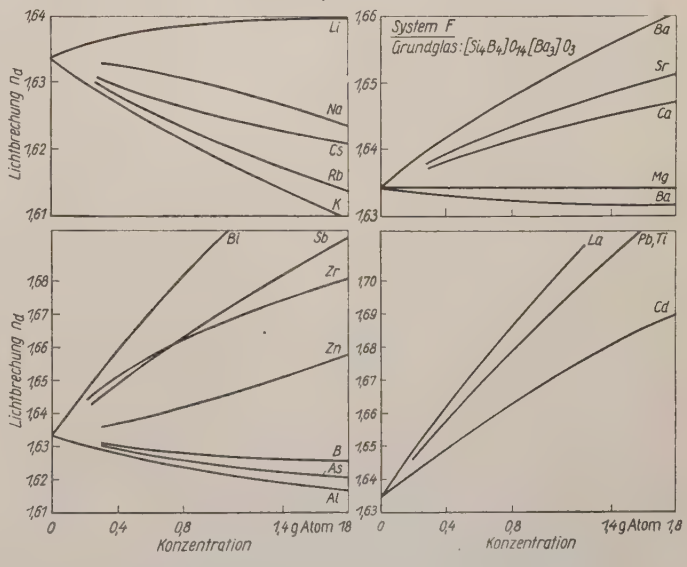




57. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Konzentration und Ordnungszahl der zusätzlich eingebauten Ionen im System E



58. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Ordnungszahl von Ionen mit gleicher Konzentration im System F

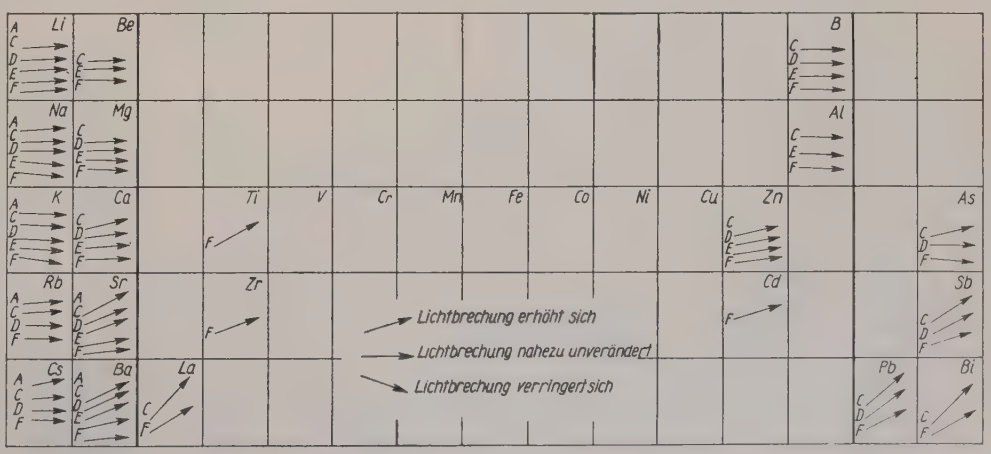


59. Lichtbrechung der Gläser als Funktion der Konzentration der zusätzlich eingebauten Ionen im System F

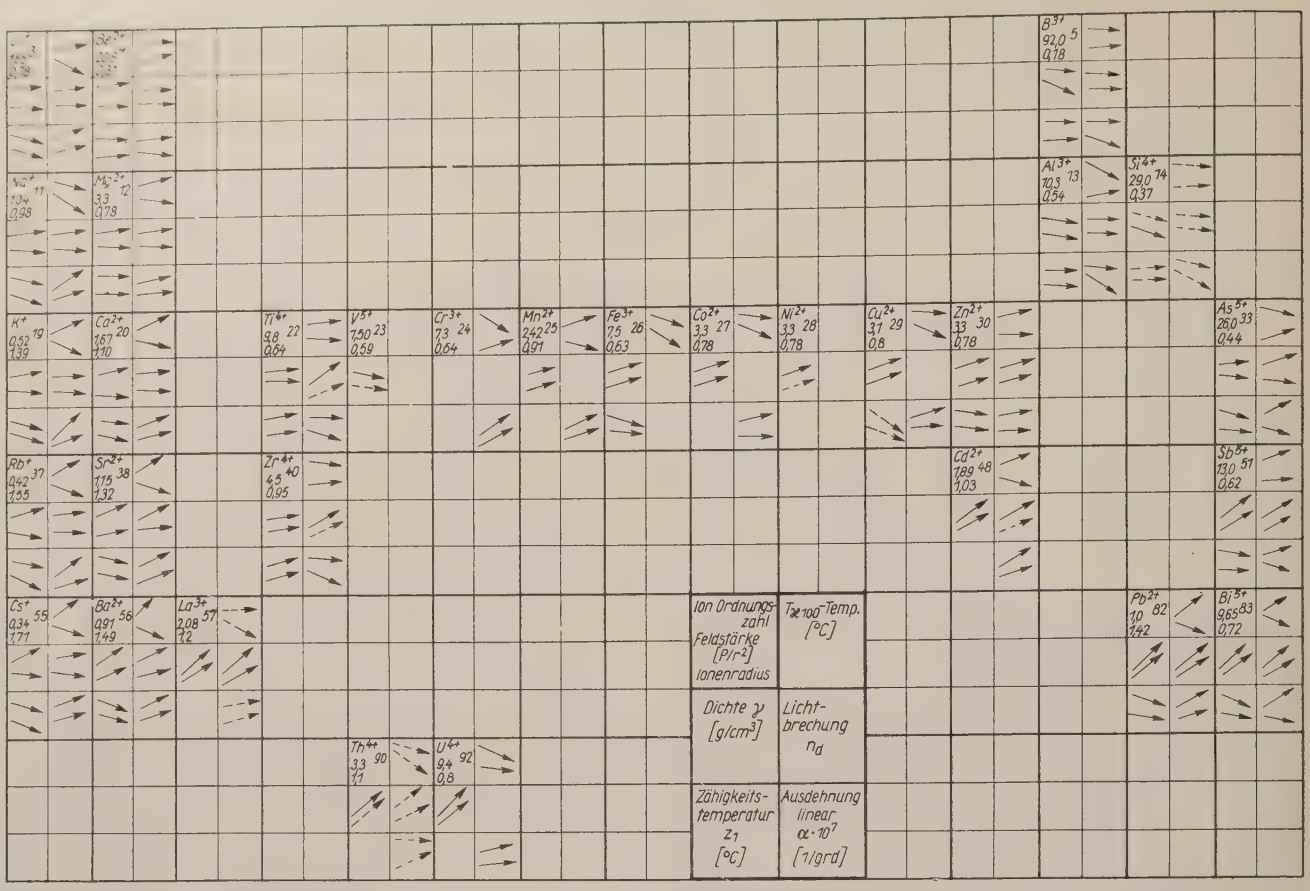
Ionen der ersten und zweiten Hauptgruppe feststellbar ist. Die Ionen der Nebengruppenelemente durchbrechen in mancher Hinsicht den periodischen Rhythmus, der bei den Hauptgruppenelementen festzustellen ist. Diese Erscheinung ist auf die große Variabilität der Ionenladungen zurückzuführen, so daß die Ionen nur in seltenen Fällen in ihrer maximalen Wertigkeit entsprechend der Stellung im Periodischen System vorliegen. Mit der veränderten Ionenladung verändern sich aber auch alle übrigen funktionellen Größen der betreffenden Ionen.

In der vorliegenden Arbeit wurde darauf verzichtet, Untersuchungen über die aus den gemessenen Stoffeigenschaften rechnerisch bestimmbaren Größen durchzuführen, wie z. B. die Aktivierungsenergie, das Molvolumen oder die Molrefraktionen, da diese nur unmittelbar bestimmbaren Größen für die Praxis ohne wesentliche Bedeutung sind. Wie bereits betont, ist die praktische Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse in erster Linie darin zu sehen, daß es möglich ist, zumindest halbquantitative Voraussagen zu machen, in welcher Weise sich die physikalischen Eigenschaften eines Glases verändern werden, wenn bestimmte Veränderungen der Zusammensetzung vorgenommen werden. Hierzu ist es in jedem Fall notwendig, bei einem vorgegebenen Ausgangsglas die immer noch allgemein üblichen gewichtsprozentualen Zusammensetzungsangaben in Mole Oxyd umzurechnen. Mit Hilfe dieser Werte läßt sich die auf S. 5 angeführte Zusammensetzungsgleichung des betreffenden Glases aufstellen. Die hierdurch erhaltenen Zahlenwerte können danach analog einer chemischen Formel als Anzahl der betreffenden Ionen, als reale Mengenverhältniswerte aufgefaßt werden, was einen guten Überblick über die wirklichen Konzentrationsverhältnisse der Komponenten der betreffenden Gläser ermöglicht. Mit Hilfe der Gleichung (3) lassen sich nunmehr die entsprechenden potentiellen Vernetzungszahlen errechnen, was besonders wichtig ist, wenn eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften des betreffenden Glases vorgenommen werden soll. Unter Berücksichtigung des Diagramms in Bild 18 läßt sich feststellen, welchem Eigenschaftsbereich das entsprechende Glas zuzuordnen ist.

Der Eigenschaftsbereich 1 entspricht den Systemen A bis D und der Eigenschaftsbereich 2 den Systemen E und F. Unter Ausnutzung der den jeweiligen Eigenschaftsbereichen entsprechenden diagrammatischen Darstellungen der Eigenschaftsänderungen als Funktion der Konzentration oder einer anderer funktionellen Größe der zusätzlich eingebauten Ionen lassen sich entsprechende Stoffe in geeigneter Konzentration auswählen, die in dem vorgegebenen Glas die gewünschte Eigenschaftsänderung hervorrufen, wobei ebenfalls ermittelt werden kann, in welcher Weise sich hierbei die übrigen physikalischen Eigenschaften verändern werden. Analog kann verfahren werden, wenn ein Glas mit bestimmten Eigenschaften erschmolzen werden soll. In einem solchen Fall wird man im allgemeinen zunächst von einem bereits bekannten Glas ausgehen, das in seinen Eigenschaften und hinsichtlich der



60. Änderung der Lichtbrechung von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf die Lichtbrechung der entsprechenden Grundgläser. Die Neigung der Pfeile entspricht der Größe der Lichtbrechungsänderung



61. Übersichtstafel über die Eigenschaftsänderung von Gläsern durch Einbau unterschiedlicher Ionen, bezogen auf Grundgläser geringer und hoher Netzwerkaufspaltung bzw. niedriger und hoher potentieller Vernetzungszahlen. Die Pfeile sind als Eigenschaftsvektoren aufzufassen und entsprechen jeweils der Eigenschaftsänderung bei geringer Netzwerkaufspaltung bzw. niedrigen potentiellen Vernetzungszahlen (jeweils oberer Pfeil) und hoher Netzaufspaltung bzw. großen potentionellen Vernetzungszahlen (jeweils unterer Pfeil). Die gestrichelten Pfeile wurden auf Grund von Werten eingezeichnet, die nur durch wenige Einzelmessungen bestätigt sind.

rohstoffmäßigen Basis als prinzipiell geeignet erscheint. Durch entsprechende Zusätze lassen sich nach der oben beschriebenen Art weitgehende und den Wünschen entsprechende Veränderungen vornehmen. Die hier beschriebene Methode der Glaseigenschaftsveränderung ist im Gegensatz zu der bisher üblichen und meist angewandten Substitutionsmethode als Additionsmethode zu bezeichnen, da einem bestimmten Ausgangsglas eigenschaftsändernde Stoffe additiv hinzugefügt werden. Die durch Interpolation korrigierten Meßwerte aller im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen erschmolzenen Gläser sind gesondert in Tafel 2 aufgeführt. Darin sind die Gläser mit den zugehörigen Eigenschaftswerten nach den Grundglastypen A bis E geordnet, und es ist jeweils auf die zugehörigen Eigenschaftsdiagramme hingewiesen.

Literatur

[1] *Vogel, W.:* Neue Erkenntnisse über die Glasstruktur. Silikattechn. **10** (1959) S. 241–250.
Kühne, K.: Die Struktur des Glases im Zuge seiner Entwicklung. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 251.

[2] *Kühne, K.:* Untersuchungen über die Eigenschaften hochkieselsäurehaltiger Gläser. Silikattechn. **6** (1955) S. 190–200.

[3] *Gehlhof* und *Thomas:* I. Über das elektrische Leitvermögen der Gläser. Z. Techn. Phys. **6** (1925) S. 544–554.
II. Die mechanischen Eigenschaften der Gläser. Z. Techn. Phys. **7** (1926) S. 105–126.
III. Die Viskosität der Gläser. Z. Techn. Phys. **7** (1926) S. 260–278.

[4] *Winkelmann, J.,* und *Schott, O.:* Amer. Phys. **51** (1894) S. 730.

[5] *Hovestadt, H., Evereth, A.:* „Jena Glass". MacMillan and Co, London 1902.

[6] *Náray-Szabó:* Acta Physica, Acad. Scient. Hungaria. IV. 1–2, 151–162, VIII 1–2, 37–64.

[7] *Kühne, K.,* und *Skatulla, W.:* Physikalische und chemische Untersuchungen an Gläsern des ternären Systems SiO_2-B_2O_3-Na_2O im Bereich der Gläser vom Vycor-Typ. Silikattechn. **10** (1959) S. 105–119.

[8] *Weil, W.A.:* Einige Gedanken über den Aufbau des Glases. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 269–282.

[9] *Kühne, K.:* Systematische Untersuchungen an Gläsern bezüglich ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stellung der ins Glas eingebauten Ionen im System der Elemente. Silikattechn. **7** (1956) S. 451–465.

[10] *Tooley, Fay V.:* Handbook of Glass Manufacture. Volumen II 1959 S. 214. Table XIX C-II Calculated Bond Strength Oxide Components (after Sun).

[11] *Freudenthal:* Inelastisches Verhalten von Werkstoffen. VEB Verlag Technik, Berlin 1955.

[12] *Eirisch, Frederick R.:* Rheologie, Theory and Applications. Academic Press INC, Publishers, New York 1956.

Tafel 2. Zusammenstellung der Meßwerte, auf deren Grundlage die Übersichtstafel in Bild 61 aufgestellt wurde

Zusätzlich in das Grundglas eingebaute Ionen: Ion [—]	Konzentration [gAtom]	T_x 100-Wert [°C]	lin. Ausdehng. $\alpha \cdot 10^7$ [1/grd]	Dichte γ [g/cm³]	Zähigkeitstemp. Z_1 [°C]	Lichtbrechg. n_d [—]
1	2	3	4	5	6	7
System A $[Si_6]O_{12}[Na_2\ Ca_{0,5}]O_{1,5}$						
Grundglas		**180**	**76**	**2,42**		**1,507**
Li^+	0,4	205	77,6	2,44	—	1,509
	0,8	207	78,5	2,455	—	1,511
	1,2	199	86,0	2,47	—	1,512
	1,8	172	96,0	2,47	—	—
Be^{2+}	0,2	178	—	2,432	—	—
	0,5	174	75,0	2,456	—	1,511
B^{3+}	0,5	185	72,8	2,460	—	1,510
Na^+	0,4	147	82,0	2,45	—	1,506
	0,8	133	89,5	2,485	—	1,509
	1,2	126	98,0	2,505	—	1,5095
	1,8	124	107,5	2,515	—	1,510
Mg^{2+}	0,2	184	75,0	2,428	—	—
	0,5	190	74,0	2,45	—	1,511
Al^{3+}	0,5	140	72,0	2,43	—	1,504
K^+	0,4	227	86,0	2,46	—	1,506
	0,8	256	95,0	2,492	—	1,5050
	1,2	272	103,0	2,518	—	1,500
	1,8	258	113,5	2,53	—	1,504
Ca^{2+}	0,2	190	75,8	2,445	—	—
	0,6	209	75,8	2,502	—	1,525
	1,0	225	—	2,56	—	—

1	2	3	4	5	6	7
Ti^{4+}	0,5	175	—	2,50	—	1,545
V^{5+}	0,5	158	—	2,46	—	—
Mn^{2+}	0,5	183	76,0	2,50	—	1,520
Fe^{3+}	0,5	173	76,5	2,54	—	1,536
Co^{2+}	0,5	180	77,0	2,54	—	—
Ni^{2+}	0,5	189	77,5	5,265	—	—
Zn^{2+}	0,5	170	76,4	2,570	—	1,527
As^{5+}	0,5	177	74,5	2,460	—	1,507
Rb^{+}	0,4	242	83,5	2,485	—	1,509
	0,8	279	92,0	2,525	—	1,5115
	1,2	298	100,0	2,605	—	1,513
	1,8	288	110,0	2,690	—	—
Sr^{2+}	0,4	211	76,0	2,555	—	1,529
	0,8	240	77,0	2,685	—	1,548
	1,2	266	78,5	2,800	—	—
	1,8	298	81,5	2,970	—	—
Zr^{4+}	0,5	140	68,2	2,58	—	1,543
Cd^{2+}	0,5	196	77,0	2,68	—	1,539
Sb^{5+}	0,5	204	78,5	2,63	—	1,543
Cs^{+}	0,4	270	79,0	2,54	—	1,512
	0,8	314	83,8	2,67	—	1,518
	1,2	337	—	2,78	—	1,523
	1,8	332	—	2,95	—	—
Ba^{2+}	0,4	219	77,0	2,605	—	1,535
	0,8	253	78,5	2,780	—	1,560
	1,2	282	81,0	2,80	—	1,580
Ba^{2+}	1,8	313	85,0	3,17	—	—
La^{3+}	0,5	194	75,8	2,70	—	1,560
Pb^{2+}	0,5	210	79,6	2,86	—	1,554
Bi^{5+}	0,5	200	81,0	2,85	—	1,562
Th^{4+}	0,5	180	—	2,875	—	1,557
U^{4+}	0,5	145	—	2,890	—	1,566
Ce^{4+}	0,5	175	75,0	2,74	—	1,542
Pr	0,5	180	74,5	—	—	—
siehe Bild		*1, 2, 3, 4*	*32*	*23*	—	*52*

System B $[Si_{5,3}B_{1,4}]O_{12,7}[Na_2Ca_{0,5}]O_{1,5}$

Grundglas		**224**	**75,0**	**2,50**	—	**1,530**
Li^{+}	0,5	228	83,0	2,44	—	1,5235
Be^{2+}	0,5	193	74,6	2,46	—	1,5245
B^{3+}	0,5	209	73,5	2,45	—	1,5255
Na^{+}	0,5	214	82,0	2,46	—	1,525
Mg^{2+}	0,5	215	78,4	2,495	—	1,5255
Al^{3+}	0,5	180	75,0	2,46	—	1,520
Si^{4+}	0,5	204	72,0	2,45	—	1,519
K^{+}	0,5	238	85,0	2,48	—	1,5255
Ca^{2+}	0,5	230	79,5	2,54	—	1,5370
Ti^{4+}	0,5	211	75,5	2,57	—	1,5625
V^{5+}	0,5	203	80,0	2,49	—	—
Mn^{2+}	0,5	224	75,0	2,53	—	—
Fe^{3+}	0,5	205	76,0	2,55	—	—
Co^{2+}	0,5	213	77,0	2,575	—	—
Ni^{2+}	0,5	218	77,9	2,60	—	—
Cu^{2+}	0,5	234	78,5	2,55	—	1,534
Zn^{2+}	0,5	204	78,0	2,62	—	1,533
As^{5+}	0,5	220	77,0	2,55	—	1,533
Rb^{+}	0,5	250	86,2	2,57	—	1,526
Sr^{2+}	0,5	243	81,0	2,68	—	1,5395
Zr^{4+}	0,5	191	71,0	2,64	—	1,564
Cd^{2+}	0,5	227	78,0	2,74	—	—
Sb^{5+}	0,5	243	79,0	2,67	—	1,555
Cs^{+}	0,5	256	86,5	2,67	—	1,5285
Ba^{2+}	0,5	249	81,5	2,75	—	1,5465
La^{3+}	0,5	223	78,0	2,77	—	1,5675
Ce^{4+}	0,5	216	77,0	2,78	—	1,560
Tl^{+}	0,5	261	80,2	2,79	—	—
Pb^{2+}	0,5	254	78,5	2,85	—	1,563
Bi^{5+}	0,5	236	79,5	2,89	—	1,5575
Th^{4+}	0,5	212	74,0	2,95	—	1,5685
U^{4+}	0,5	175	76,0	2,98	—	1,565
siehe Bild		*3* u. *6*	—	—	—	—

System C $[Si_4B_4]O_{14}[NaBa]O_{1,5}$

Grundglas		**490**	**71,5**	**2,990**	**696**	**1,5610**
Li^{+}	0,4	444	74,5	2,996	666	1,5677
	1,0	391	79,4	3,001	628	1,5758
	1,4	360	83,0	3,001	607	1,5791
	1,8	334	86,8	2,994	590	1,5810
Be^{2+}	0,4	482	72,7	2,945	697	1,5613
	1,0	478	73,7	2,930	694	1,5627
	1,4	479	74,1	2,910	693	1,5647
	1,8	481	74,3	2,910	692	1,5680

1	2	3	4	5	6	7
B^{3+}	0,4	491	71,3	2,960	694	1,5647
	1,0	492	71,3	2,920	688	1,5647
	1,4	489	71,3	2,875	684	1,5602
	1,8	483	71,4	2,845	679	1,5495
Na^{+}	0,4	425	74,7	3,020	677	1,5658
	1,0	358	80,0	3,061	656	1,5692
	1,4	320	84,0	3,083	643	1,5691
	1,8	287	89,0	3,100	630	1,5654
Mg^{2+}	0,4	491	73,2	2,965	695	1,5627
	1,0	517	75,0	2,968	691	1,5670
	1,4	545	75,9	2,978	689	1,5721
	1,8	577	76,6	2,995	687	1,5818
Al^{3+}	0,4	462	71,1	2,950	698	1,5618
	1,0	433	70,1	2,897	698	1,5587
	1,4	416	69,2	2,840	697	1,5546
	1,8	410	68,2	2,801	695	1,5492
K^{+}	0,4	497	75,7	2,985	680	1,5622
	1,0	487	82,8	2,974	664	1,5631
	1,4	470	88,3	2,962	654	1,5624
	1,8	445	96,0	2,942	644	1,5592
Ca^{2+}	0,4	530	73,8	3,014	695	1,5707
	1,0	575	76,1	3,046	686	1,5805
	1,4	598	77,3	3,061	682	1,5857
	1,8	616	78,3	3,071	679	1,5902
Ti^{4+}	0,4	492	—	3,005	—	—
Cr^{3+}	1,0	493	—	3,025	—	—
	0,4	328	75,8	3,055	—	—
Mn^{2+}	0,4	506	75,1	3,042	—	—
	1,0	524	77,1	3,110	—	—
	1,4	535	77,0	3,145	—	—
	1,8	544	75,6	3,175	—	—
Fe^{3+}	0,4	483	72,0	2,997	682	—
	1,0	432	72,9	3,044	660	—
	1,4	369	73,7	3,083	644	—
	1,8	291	74,5	3,131	628	—
Co^{2+}	0,4	498	73,2	3,035	—	—
	1,0	477	75,5	3,132	—	—
	1,4	445	76,5	3,205	—	—
	1,8	396	77,1	3,290	—	—
Cu^{2+}	0,4	484	72,4	3,080	—	—
	1,0	488	73,6	3,190	—	—
	1,4	493	74,3	3,245	—	—
	1,8	501	75,0	3,295	—	—
Zn^{2+}	0,4	494	72,7	3,065	—	1,5717
	1,0	511	73,4	3,161	—	1,5857
	1,4	526	73,4	3,218	—	1,5928
	1,8	550	73,1	3,265	—	1,5975
As^{5+}	0,4	482	74,1	3,050	685	1,5722
	1,0	475	76,7	3,090	668	1,5834
	1,4	472	77,1	3,058	654	1,5848
	1,8	470	76,0	2,920	640	1,5792
Rb^{+}	0,4	513	75,1	3,041	683	1,5634
	1,0	523	81,1	3,108	671	1,5651
	1,4	514	85,7	3,145	665	1,5646
	1,8	485	92,0	3,174	660	1,5608
Sr^{2+}	0,4	548	74,9	3,115	691	1,5793
	1,0	615	79,0	3,265	681	1,5938
	1,4	637	81,3	3,350	666	1,6017
	1,8	631	83,5	3,425	670	1,6087
Cd^{2+}	0,4	492	74,3	3,110	—	—
	1,0	530	77,7	3,375	—	—
	1,4	569	79,2	3,585	—	—
	1,8	617	80,2	3,815	—	—
Sb^{5+}	0,4	510	73,4	3,105	678	1,5888
	1,0	533	75,7	3,263	660	1,6224
	1,4	543	76,7	3,338	629	1,6368
	1,8	545	77,0	3,380	608	1,6445
Cs^{+}	0,4	524	74,0	3,073	687	1,5647
	1,0	545	78,1	3,177	679	1,5681
	1,4	537	81,3	3,233	674	1,5688
	1,8	522	85,2	3,276	670	1,5675
Ba^{2+}	0,4	568	76,2	3,213	688	1,5957
	1,0	640	81,0	3,494	674	1,6122
	1,4	655	83,7	3,623	666	1,6186
	1,8	639	86,1	3,700	660	1,6237
Pb^{2+}	0,4	526	75,0	3,300	667	1,5980
	1,0	553	78,6	3,715	627	1,6440
	1,4	559	80,6	3,960	608	1,6678
	1,8	548	82,5	4,170	590	1,6850
Bi^{5+}	0,4	528	76,3	3,400	676	1,6131
	1,0	562	80,5	3,820	642	1,6645
	1,4	575	81,4	4,010	618	1,6825
	1,8	580	80,3	4,130	594	1,6910
U^{4+}	0,4	468	73,5	3,278	—	—
	1,0	406	76,0	3,653	—	—
	1,4	348	77,2	3,850	—	—
	1,8	280	78,0	3,995	—	—
siehe Bild		*2, 6, 7*	*33, 34*	*24, 25*	*43, 44*	*53, 54*

1	2	3	4	5	6	7
System D $[Si_5B_2]O_{13}[Na_2Ca_{1,5}Al_{0,4}]O_{3,1}$						
Grundglas		**286**	**81,0**	**2,590**	**692**	**1,5475**
Li^+	0,2	299	82,9	2,600	672	1,5499
	0,6	316	86,0	2,610	645	1,5536
	1,0	325	88,3	2,614	623	1,5568
	1,4	320	89,4	2,610	603	1,5594
Be^{2+}	0,2	298	81,4	2,591	693	—
	0,6	311	81,9	2,602	694	—
	1,0	323	82,3	2,600	696	—
	1,4	330	82,4	2,595	—	—
B^{3+}	0,2	292	80,2	2,590	692	1,5474
	0,6	301	78,8	2,584	693	1,5470
	1,0	307	77,8	2,582	692	1,5467
	1,4	311	77,2	2,574	691	1,5461
Na^+	0,2	274	83,2	2,600	682	1,5475
	0,6	256	87,0	2,610	667	1,5476
	1,0	242	89,8	2,614	653	1,5477
	1,4	236	91,5	2,610	639	1,5475
Mg^{2+}	0,2	300	81,2	2,598	690	1,5488
	0,6	319	81,4	2,602	691	1,5508
	1,0	337	81,6	2,622	691	1,5526
	1,4	350	81,7	2,641	693	1,5542
Al^{3+}	0,2	280	80,4	2,583	694	—
	0,6	261	79,5	2,578	697	—
	1,0	235	78,7	2,561	699	—
	1,4	204	78,3	2,549	—	—
K^+	0,2	306	84,2	2,595	684	1,5469
	0,6	337	89,8	2,600	670	1,5460
	1,0	358	94,0	2,602	658	1,5452
	1,4	364	97,1	2,594	645	1,5440
Ca^{2+}	0,2	290	82,4	2,610	691	1,5503
	0,6	337	84,7	2,640	689	1,5546
	1,0	365	86,8	2,678	689	1,5583
	1,4	390	88,5	2,712	—	1,5615
Fe^{3+}	0,2	298	81,8	2,622	—	—
	0,6	301	82,8	2,680	—	—
	1,0	308	83,3	2,731	—	—
	1,4	301	83,6	2,788	—	—
Zn^{2+}	0,2	300	80,8	2,641	689	1,5520
	0,6	324	80,4	2,740	685	1,5600
	1,0	344	80,2	2,831	681	1,5670
	1,4	358	80,2	2,930	677	1,5735
As^{5+}	0,2	273	80,6	2,599	—	1,5480
	0,6	256	80,0	2,612	—	1,5480
	1,0	246	79,5	2,620	—	1,5478
	1,4	240	79,0	2,631	—	—
Rb^+	0,2	313	83,5	2,617	686	1,5473
	0,6	354	87,9	2,670	674	1,5468
	1,0	381	91,5	2,728	663	1,5463
	1,4	390	94,3	2,790	651	1,5457
Sr^{2+}	0,2	316	82,6	2,650	689	1,5555
	0,6	368	85,4	2,761	685	1,5693
	1,0	415	88,0	2,874	681	1,5816
	1,4	449	90,0	2,993	678	1,5930
Sb^{5+}	0,2	311	81,4	2,653	682	1,5620
	0,6	345	82,1	2,770	666	1,5825
	1,0	368	82,6	2,875	656	1,5990
	1,4	385	83,0	2,980	653	1,6137
Cs^+	0,2	316	83,0	2,634	687	1,5484
	0,6	358	86,5	2,722	678	1,5497
	1,0	387	89,1	2,810	668	1,5505
	1,4	397	90,7	2,988	658	1,5512
Ba^{2+}	0,2	373	82,4	2,680	—	1,5570
	0,6	494	84,9	2,860	—	1,5730
	1,0	569	87,2	3,045	—	1,5870
	1,4	602	—	3,240	—	1,6000
Pb^{2+}	0,2	325	81,8	2,715	680	1,5702
	0,6	374	82,6	2,995	660	1,5990
	1,0	406	82,2	3,240	643	1,6211
	1,4	427	79,4	3,470	626	1,6410
Bi^{5+}	0,2	317	81,7	2,730	681	—
	0,6	363	83,0	3,010	662	—
	1,0	398	84,0	3,300	646	—
	1,4	427	85,0	3,570	626	—
siehe Bild		*1, 2, 8, 9*	*35, 36*	*26*	*45*	*55, 56*

System E $[Si_4B_4]O_{14}[Ba_{2,5}Na]O_3$

Grundglas		**648**	**83,0**	**3,595**	**682**	**1,6170**
Li^+	0,4	569	86,2	3,585	656	1,6184
	1,0	505	90,2	3,560	622	1,6196
	1,4	468	92,0	3,542	603	1,6202
	1,8	384	93,0	3,521	589	1,6206
Be^{2+}	0,4	654	83,8	3,580	689	1,6188
	1,0	656	84,8	3,561	696	1,6206
	1,4	657	85,2	3,542	696	1,6215
	1,8	657	85,4	3,520	691	1,6224

1	2	3	4	5	6	7
B^{3+}	0,4	652	82,6	3,580	684	1,6176
	1,0	663	81,7	3,551	687	1,6178
	1,4	670	81,2	3,525	686	1,6175
	1,8	681	80,5	3,453	682	1,6172
Na^+	0,4	590	87,4	3,576	660	1,6131
	1,0	503	92,8	3,543	629	1,6090
	1,4	443	95,2	3,517	611	1,6070
	1,8	384	96,5	3,488	696	1,6052
Mg^{2+}	0,4	647	84,0	3,590	677	1,6154
	1,0	645	85,2	3,572	674	1,6149
	1,4	643	85,8	3,558	672	1,6150
	1,8	640	86,0	3,534	671	1,6156
Al^{3+}	0,4	650	82,8	3,569	683	1,6136
	1,0	653	82,2	3,525	685	1,6098
	1,4	658	81,6	3,490	686	1,6070
	1,8	665	80,9	3,452	684	1,6052
K^+	0,4	598	88,8	3,543	658	1,6102
	1,0	537	94,6	3,480	626	1,6037
	1,4	502	97,2	3,443	—	1,5992
	1,8	473	98,6	3,407	—	1,5950
Ca^{2+}	0,4	634	85,4	3,595	677	1,6202
	1,0	608	87,8	3,580	671	1,6235
	1,4	591	89,0	3,570	669	1,6252
	1,8	572	90,2	3,549	667	1,6262
Fe^{3+}	0,4	577	82,4	3,620	672	—
	1,0	382	81,2	3,655	657	—
	1,4	310	80,2	3,675	649	—
	1,8	275	79,2	3,690	641	—
Rb^+	0,4	608	87,0	3,593	662	—
	1,0	554	92,0	3,595	635	—
	1,4	521	94,4	3,597	—	—
	1,8	492	95,6	3,599	—	—
Sr^{2+}	0,4	630	87,0	3,668	675	1,6245
	1,0	601	90,4	3,755	665	1,6315
	1,4	580	92,1	3,798	646	1,6353
	1,8	556	93,6	3,820	639	1,6385
Cs^+	0,4	615	86,0	3,617	664	—
	1,0	570	89,6	3,660	638	—
	1,4	544	91,3	3,691	—	—
	1,8	518	92,0	3,725	—	—
Ba^{2+}	0,4	622	87,6	3,701	669	1,6284
	1,0	575	91,0	3,840	655	1,6375
	1,4	542	93,0	3,907	645	1,6421
	1,8	513	94,5	3,970	639	1,6460
Pb^{2+}	0,4	622	85,5	3,812	656	1,6468
	1,0	578	88,8	4,120	620	1,6785
	1,4	544	90,6	4,280	600	1,6934
	1,8	504	92,3	4,395	683	1,7142
Ti^{4+}	0,4	—	—	—	690	1,6423
	1,0	—	—	—	700	—
siehe Bild		*1,2,10,11*	*37, 38*	*28*	*46, 47*	*57*

System F $[Si_4B_4]O_{14}[Ba_3]O_3$

Grundglas		**667**	**80,0**	**3,79**	**732**	**1,634**
Li^+	0,4	630	82,1	3,799	696	1,6369
	1,0	573	84,8	3,772	662	1,6389
	1,4	535	86,1	3,744	646	1,6393
	1,8	502	87,3	3,701	635	1,6395
Be^{2+}	0,4	693	78,0	3,740	733	1,6330
	1,0	708	76,8	3,699	735	1,6321
	1,4	712	76,5	3,686	738	1,6318
	1,8	714	76,4	3,675	742	1,6316
B^{3+}	0,4	682	77,0	3,740	732	1,6300
	1,0	693	75,2	3,692	733	1,6276
	1,4	700	75,0	3,670	734	1,6255
	1,8	708	74,8	3,652	737	1,6250
Na^+	0,4	646	83,1	3,748	704	1,6326
	1,0	608	87,0	3,748	672	1,6294
	1,4	583	89,2	3,715	658	1,6268
	1,8	562	91,3	3,674	650	1,6235
Mg^{2+}	0,4	676	80,0	3,751	728	1,6335
	1,0	665	80,8	3,720	721	1,6336
	1,4	653	81,9	3,710	714	1,6341
	1,8	634	83,0	3,703	707	1,6342
Al^{3+}	0,4	687	76,2	3,728	729	1,6277
	1,0	703	74,0	3,665	729	1,6207
	1,4	712	73,5	3,635	730	1,6190
	1,8	718	73,4	3,610	732	1,6170
K^+	0,4	655	83,8	3,755	708	1,6268
	1,0	623	88,2	3,677	679	1,6185
	1,4	604	90,5	3,616	672	1,6134
	1,8	584	92,8	3,550	664	1,6090
Ca^{2+}	0,4	650	80,8	3,770	727	1,6382
	1,0	618	83,0	3,745	718	1,6426
	1,4	601	85,2	3,740	710	1,6452
	1,8	585	87,3	3,730	700	1,6474
Ti^{4+}	0,4	667	77,3	3,780	738	1,6580
	1,0	658	75,8	3,778	745	1,6885
	1,4	646	75,2	3,775	478	1,7085
	1,8	633	74,9	3,770	750	1,7262

1	2	3	4	5	6	7
Cr^{3+}	0,4	712	83,0	—	—	—
Mn^{2+}	0,4	666	80,7	3,810	—	—
	1,0	609	82,0	3,840	—	—
	1,4	556	83,0	3,858	—	—
	1,8	491	84,2	3,862	—	—
Fe^{3+}	0,4	442	79,2	3,823	—	—
	1,0	251	77,8	3,878	—	—
	1,4	200	76,9	3,908	—	—
	1,8	198	76,0	3,931	—	—
Co^{2+}	0,4	638	80,5	3,823	—	—
	1,0	532	80,4	3,878	—	—
	1,4	445	—	3,908	—	—
	1,8	341	—	3,931	—	—
Cu^{2+}	0,4	640	79,9	3,867	—	—
	1,0	561	79,3	3,978	—	—
	1,4	488	78,5	4,030	—	—
	1,8	403	77,9	4,055	—	—
Zn^{2+}	0,4	674	81,1	3,840	725	1,6372
	1,0	672	82,0	3,895	714	1,6442
	1,4	668	81,6	3,920	705	1,6505
	1,8	660	80,0	3,932	793	1,6571
As^{5+}	0,4	695	77,5	3,728	730	1,6290
	1,0	711	75,9	3,665	733	1,6241
	1,4	716	76,0	3,632	741	1,6218
	1,8	718	76,7	3,610	—	1,6200
Rb^{+}	0,4	656	84,3	3,820	711	1,6277
	1,0	629	88,8	3,788	685	1,6209
	1,4	614	91,2	3,761	672	1,6168
	1,8	597	93,5	3,730	664	1,6130
Sr^{2+}	0,4	641	82,0	3,842	726	1,6394
	1,0	602	85,6	3,915	715	1,6452
	1,4	577	88,3	3,952	705	1,6485
	1,8	555	91,0	3,975	694	1,6515
Zr^{4+}	0,4	688	74,9	3,840	751	1,6512
	1,0	702	73,0	3,895	777	1,6669
	1,4	708	72,2	3,908	789	1,6740
	1,8	712	71,9	3,920	797	1,6810
Cd^{2+}	0,4	648	—	3,940	—	1,6493
	1,0	643	—	4,150	—	1,6697
	1,4	655	—	4,269	—	1,6809
	1,8	677	—	4,350	—	1,6903
Sb^{5+}	0,4	686	78,3	3,836	717	1,6490
	1,0	692	78,1	3,910	705	1,6990
	1,4	690	79,0	3,950	704	1,6820
	1,8	684	80,4	3,988	708	1,6935
Cs^{+}	0,4	658	82,9	3,820	714	1,6292
	1,0	638	86,4	3,849	691	1,6249
	1,4	624	88,3	3,860	680	1,6223
	1,8	610	90,0	3,870	673	1,6209
Ba^{2+}	0,4	634	83,4	3,885	723	1,6420
	1,0	585	88,0	4,003	708	1,6508
	1,4	558	—	4,070	697	1,6560
	1,8	535	—	4,131	684	1,6608
Pb^{2+}	0,4	641	81,3	3,994	703	1,6585
	1,0	599	83,2	4,255	667	1,6886
	1,4	572	84,0	4,420	648	1,7075
	1,8	546	84,9	4,570	635	1,7245
Bi^{5+}	0,4	644	80,9	4,952	707	1,6598
	1,0	608	81,7	4,200	689	1,6925
	1,4	583	82,3	4,340	688	1,7124
	1,8	562	82,5	4,470	—	1,7300
La^{3+}	0,4	—	—	4,025	—	1,6615
	1,0	—	—	4,328	—	1,6980
	1,4	—	—	4,492	—	1,7195
	1,8	—	—	4,616	—	1,7385
siehe Bild		*1,2,12,13*	*39, 40*	*28, 29*	*48,49,50*	*58, 59*

Alkali-Austauschreihe $[Si_5B_2]O_{13}[BaM_2]O_2$

Grundglas $[BaLi_2]O_2$		**265**	**82,0**	**2,945**	**630**	**1,5758**
Na^{+}	0,4	289	—	2,990	608	1,5752
	0,7	287	—	2,994	588	1,5741
	1,0	276	—	2,987	567	1,5725
	1,4	247	—	2,966	535	1,5695
K^{+}	0,4	335	84,0	2,944	620	1,5690
	0,7	355	89,8	2,930	603	1,5650
	1,0	360	98,0	2,905	580	1,5615
	1,4	342	103,0	2,865	544	1,5570
Rb^{+}	0,4	340	—	3,048	—	—
	0,7	362	—	3,094	—	—
	1,0	375	—	3,130	—	—
	1,4	380	—	3,166	—	—
Cs^{+}	0,4	345	—	3,158	—	—
	0,7	369	—	3,255	621	1,5724
	1,0	383	—	3,342	—	—
	1,4	390	—	3,448	580	1,5764

1	2	3	4	5	6	7
Grundglas $[BaNa_2]O_2$		**301**	**83,2**	**3,008**	**680**	**1,5610**
Li^{+}	0,4	311	—	3,014	624	1,5661
	0,7	298	—	3,004	690	1,5690
	1,0	277	—	2,983	565	1,5717
	1,4	240	—	2,945	542	1,5750
K^{+}	0,4	329	94,6	2,965	634	1,5566
	0,7	319	99,8	2,941	604	1,5538
	1,0	304	102,0	2,922	578	1,5511
	1,4	276	104,0	2,900	550	1,5478
Rb^{+}	0,4	335	—	3,040	—	1,5620
	0,7	333	—	3,074	—	—
	1,0	326	—	3,123	—	—
	1,4	314	—	3,172	—	—
Cs^{+}	0,4	349	—	3,175	—	—
	0,7	348	—	3,256	—	1,5640
	1,0	343	—	3,328	—	—
	1,4	332	—	3,416	—	1,5670
Grundglas $[BaK_2]O_2$		**398**	**86,4**	**2,935**	—	**1,5520**
Li^{+}	0,4	446	—	2,930	—	1,5568
	0,7	400	—	2,921	—	1,5590
	1,0	360	—	2,900	—	1,5610
	1,4	315	—	2,866	—	1,5630
Na^{+}	0,4	372	—	2,945	—	1,5530
	0,7	354	—	2,943	—	1,5527
	1,0	308	—	2,964	—	1,5519
	1,4	275	—	2,915	—	1,5500
Rb^{+}	0,4	326	—	3,022	—	1,5485
	0,7	285	—	3,064	—	1,5484
	1,0	260	—	3,121	—	—
	1,4	262	—	3,170	—	—
Cs^{+}	0,4	380	—	3,085	—	—
	0,7	362	—	3,184	—	—
	1,0	340	—	3,273	—	—
	1,4	306	—	3,384	—	—
siehe Bild		*21*	—	—	—	—

Konzentrationsreihe $BaO\ [Si_5B_2]O_{13}[Ba_{1-3}Na]O_{1,5-3,5}$

Grundglas $[Si_5B_2]O_{13}[BaNa]O_{1,5}$		**430**	**74,0**	**2,97**	**719**	**1,558**
Al^{3+}	0,5	420	74,8	2,94	724	1,5525
Zr^{4+}	0,5	450	66,0	3,11	—	—
Be^{2+}	0,5	462	70,5	2,99	737	1,563
Sr^{2+}	0,5	565	76,9	3,19	726	1,579
Grundglas $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_{1,5}Na]O_2$		**582**	**76,0**	**2,33**	**735**	**1,5872**
Al^{3+}	0,5	528	77,8	3,26	718	1,5825
Zr^{4+}	0,5	572	72,2	3,38	718	1,6069
Be^{2+}	0,5	550	77,0	3,27	713	1,5870
Sr^{2+}	0,5	643	79,7	3,42	719	1,5975
Grundglas $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_2Na]O_{2,5}$		**640**	—	**3,47**	—	**1,6025**
Al^{3+}	0,5	633	80,5	3,52	708	1,5990
Zr^{4+}	0,5	666	76,4	3,58	748	1,6268
Be^{2+}	0,5	629	81,2	3,52	705	1,6020
Sr^{2+}	0,5	680	82,6	3,61	716	1,6100
Grundglas $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_{2,5}Na]O_3$		**640**	—	**3,60**	—	**1,615**
Al^{3+}	0,5	634	81,0	3,54	699	1,680
Zr^{4+}	0,5	664	80,0	3,67	—	1,6363
Be^{2+}	0,5	645	85,0	3,60	708	1,6104
Sr^{2+}	0,5	640	—	3,69	—	1,6225
Grundglas $[Si_5B_2]O_{13}[Ba_3Na]O_{3,0}$		**627**	—	**3,75**	—	**1,6248**
Al^{3+}	0,5	625	—	3,54	685	1,615
Zr^{4+}	0,5	650	—	3,82	—	—
Be^{2+}	0,5	630	—	3,76	—	1,6220
Sr^{2+}	0,5	581	—	3,83	—	1,6324
siehe Bild		*17*	—	—	—	—

Austauschreihe $[Si_{2-6}B_{0-8}]O_{12-16}[Na_2B_2]O_3$

Mole SiO_2	Mole B_2O_3					
6	0	394	—	3,366	—	—
5	1	470	89,8	3,410	650	1,5959
4	2	498	86,7	3,375	648	1,5972
3	3	520	85,8	3,358	636	1,6002
2	4	538	—	3,312	—	—